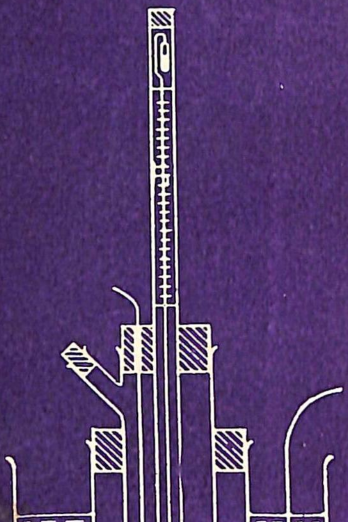
பௌதிக வேதியியல்

(துணைப்பாடம்)



கணேச
கோபாலகிருட்டிணன்

தமிழ்நாட்டுப் பாட நூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—349

பௌதிக வேதியியல்

துணைப்பாடம்

(பட்டப் படிப்பிற்குரியது)

(திருத்தப்பட்ட பாடத்திட்டத்தின்படி வெளியிடப்படுகிறது)

ஆசிரியர்
கணேச கோபாலகிருட்டிணன், எம்.எஸ்சி.,
இணைப் பேராசிரியர், வேதியியல் துறை,
மாநிலக் கல்லூரி, சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—September, 1972
Revised Edition — October, 1976

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 349

© Government of Tamilnadu

PHYSICAL CHEMISTRY—ANCILLARY

GANESA GOPALAKRISHNAN

Price Rs. 4-35

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed out of the Paper allotted by the Government of India.

Printed by

MUTHUKUMARAN PRESS,
14-A, Kuppier Street,
Madras-1.

பதிப்புரை

பௌதிக வேதியியல் (துணைப் பாடம்) என்ற இந் நூல், தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் சார்பில் வெளியான 349ஆவது வெளியீடாகும். இதன் முந்தைய பதிப்புப்படிகள் அனைத்தும் விற்பனை யாகிவிட்டன. ஆதலின், இப்பொழுது இந் நூல் மீண்டும் வெளிவருகின்றது. இந் நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழி யில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளி யிடும் திட்டத்'தின்கீழ் வெளியிடப் படுகிறது.

மேலாண்மை இயக்குநர்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

பொருளடக்கம்

1. வாயுக்கள்
(Gases)

1·1. பொருளின் புறநிலைகள் (Physical States of Matter)

அனைத்துப் பொருள்களும் திண்மம் (solid), நீர்மம் (liquid), வாயு (gas) என்ற மூன்று நிலைகளில் நிலவும் இயல்புடையன. எடுத்துக்காட்டு : நீர். இது பனிக்கட்டி, நீர், நீராவி என்ற மூன்று நிலைகளில் நிலவுகிறது. இம் மூன்றும் முறையே நீரின் திண்ம, நீர்ம, வாயு நிலைகளாகும்.

காற்று ஒரு கலவை. இதில் கலந்துள்ள மிகுதியான பகுதிப் பொருள்கள் (components) ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் என்ற இரண்டு வாயுக்கள். ஆனால், இவை முறையே —195·8°C, —183·0°C வெப்பநிலைக்குக் கீழ் நீர்மங்களாகவும், முறையே —209·86°C, —218·4°C வெப்பநிலைக்குக் கீழ் திண்மங்களாகவும் இருக்கும்.

1·2. வாயுக்கள் (Gases)

பொருளின் மூன்று நிலைகளில் ஒன்று வாயு நிலை. இந்த நிலையில் இருக்கும் பொருள்கள் வாயுக்கள் எனப்படும். வாயுக்கள் கொள்கலன் (container) முழுவதையும் சீரான அடர்த்தியுடன் நிறைக்கும் இயல்புடையன. எனவே, வாயுக்களுக்குத் தெளிவான வடிவம் (shape), திட்டமான பருமன் (volume) இல்லை.

1·3. வாயு விதிகள் (Gas Laws)

ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள (mass) வாயுவின் பருமனில் வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டால் ஏற்படும் விளைவுகளைக் கூறும் விதிகள் வாயு விதிகள் எனப்படும்.

1·4. அளவு, பருமன், அழுத்தம் ஆகியவற்றை இயம்பும் முறைகள் (Methods for expressing Quantity, Volume and Pressure)

வாயுவின் அளவை (quantity) கிராம், பவுண்டு போன்ற அலகுகளால் கூறலாம். எனினும், இது பெரும்பாலும் 'கிராம்-

மூலக்கூறு எடை ' (gram-molecular weight) என்ற அலகா லேயே கூறப்படும். இந்த அலகு கிராமில் கூறப்படும் ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடை ஆகும். எடுத்துக்காட்டு: அம்மோனியா. இதன் மூலக்கூறு எடை 17·03. எனவே, 17·03 கிராம் அம்மோனியா என்பது ஒரு கிராம்-மூலக்கூறு எடை ஆகும். இது மோல் (mole) என்றும் குறிக்கப்படும்.

வாயுவின் பருமன் லிட்டர் (litre), கன அடி (cubic feet), கன சென்டிமீட்டர் (cubic centimetre) அல்லது மில்லி லிட்டர் (ml) என்ற அலகுகளால் கூறப்படும்.

வாயுவின் அழுத்தம் என்பது ஓர் அலகு பரப்பில் (unit volume) அழுத்தும் விசை ஆகும். C.G.S. முறையில் விசை டைன் (dyne) என்ற அலகால் குறிக்கப்படும். எனவே, அழுத்தம்

$$\frac{\text{டைன்}}{\text{சதுர சென்டிமீட்டர்}} \quad \text{அல்லது} \quad \text{டைன்} \times \text{சென்டிமீட்டர்}^{2}$$

என்ற அலகால் கூறப்படும். எனினும், அழுத்தம் பொதுவாக 'வளி அழுத்தம்' (atmosphere) அல்லது சென்டிமீட்டரில் பாத ரசத்தின் உயரம் (centimetres of mercury) என்ற அலகால் கூறப்படும்.

1·5. பாயில் விதி (Boyle's Law)

'மாறுத வெப்பநிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள (mass) வாயுவின் பருமனும் (volume) அழுத்தமும் (pressure) ஒன்றுக்கொன்று எதிர்விகிதத்தில் (inverse proportion) இருக்கின்றன.' இது பாயில் விதி. இதனை 1662-ல் இராபர்ட் பாயில் (Robert Boyle) கண்டறிந்தார்.

பாயில் விதிப்படி மாறுத வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு வாயுவின் அழுத்தத்தை இருமடங்கு உயர்த்தினுல் வாயுவின் பருமன் பாதியாகக் குறையும். அழுத்தத்தை நான்கில் ஒரு பங்காகக் குறைத்தால் பருமன் நான்கு மடங்காகும்.

பாயிலின் விதியைக் கணித மொழியில் கூறின்,

$$V \propto \frac{1}{P} \qquad [1·1]$$

இதில்

$V =$ வாயுவின் பருமன்

$P =$ வாயுவின் அழுத்தம்.

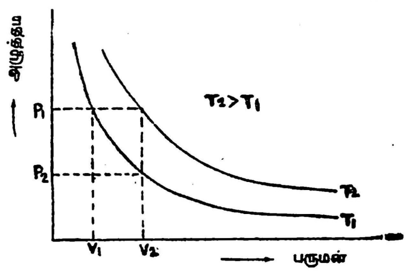
விகித மாறிலியைப் $[K_1]$ பயன்படுத்தி விகிதத்தைச் (1·1) சமன்பாடாக்கினால், கிடைப்பது

$$V = \frac{K_1}{P} \qquad [1{\cdot}2]$$

எனவே,

$$PV = K_1 \qquad [1{\cdot}3]$$

$PV=K_1$ என்ற சமன்பாடு (1·3) அதிபரவளையத்திற்கான (hyperbola) சமன்பாடாகும். எனவே, பாயிலின் விதிக்குக் கட்டுப்படும் ஒரு வாயுவின் அழுத்த, பரும (P, V) அளவுகளை வரைபடமாக வரையின், ஒரு செவ்வக அதிபரவளையத்தைத் தர வேண்டும். இது கீழ்க்காணும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 1·1.

மாறாத வெப்பநிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் P-V வரைபடம்.

$PV=K_1$ என்ற சமன்பாட்டைக் (1·3) கீழ்க்கண்டபடி மாற்றி இன்னும் பயனுள்ள வடிவில் பெறலாம். இதற்காக மாறாத வெப்பநிலையில் இருக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமன் P_1 அழுத்தத்தில் V_1 என்றும், P_2 அழுத்தத்தில் V_2 என்றும் கொள்வோம். இப்பொழுது,

$$P_1V_1 = K_1$$

$$P_2V_2 = K_1$$

$$\therefore \quad P_1V_1 = P_2V_2 \qquad [1{\cdot}4]$$

ஏதாவது மூன்று அளவுகள் தெரிந்தால் நான்காவது அளவை மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து (1·4) கணக்கிடலாம்.

மாதிரி

25°C வெப்பநிலையில் 650 மி.மீ பாதரச அழுத்தத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமன் 2 லிட்டர் எனின், ஒரு வளி அழுத்தத்தில் அதன் பருமனைக் கணக்கிடுக.

வாயுவின் அழுத்தம் (P_1) = 650 மி.மீ.
வாயுவின் பருமன் (V_1) = 2 லிட்டர்
வளி அழுத்தம் (P_2) = 760 மி.மீ.
வளி அழுத்தத்தில் வாயுவின் பருமன் (V_2) = ?

$P_1V_1=P_2V_2$ சமன்பாட்டை V_2 காண்பதற்காக மாற்றி அமைத்து உரிய அளவுகளைப் பிரதியிட வேண்டும்.

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

$$= \frac{650 \text{ மி.மீ.} \times 2 \text{ லிட்டர்}}{760 \text{ மி.மீ.}}$$

$$= 1{\cdot}71 \text{ லிட்டர்.}$$

1·6. சார்லஸ் விதி (Charles Law)

'மாறாத அழுத்தத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமன் ஒவ்வொரு டிகிரி வெப்பநிலை உயர்வு அல்லது தாழ்விற்கும் அதன் பருமன் 0°C வெப்பநிலையில் இருந்ததை விட $\frac{1}{273}$ மடங்கு முறையே மிகுகிறது அல்லது குறைகிறது.'

இது சார்லஸ் விதி. இதனை 1802-ல் கே-லூசக் (Gay-Lussac) கண்டறிந்தார். இப் பொருள்பற்றி கே-லூசக் கிற்குப் பதினைந்து ஆண்டுகளுக்கு முன்னரே ஆராய்ச்சிகள் நடத்திய சார்லஸ் (Charles) என்பவரைப் பெருமைப்படுத்தும் வகையில் இந்த விதி 'சார்லஸ் விதி' எனப் பெயரிடப்பட்டது. இந்த விதியினைச் சிலர் கே-லூசக் விதி என்றும் அழைப்பார்கள்.

மாருத அழுத்தத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமன் 0°C வெப்பநிலையில் V_0 என்க. சார்லஸ் விதிப்படி ஒரு டிகிரி வெப்பநிலை உயரின் இந்த வாயுவின் பருமன் $V_0/273$ மடங்கு மிகும். இதனால் பருமன் V_0-ல் இருந்து V_1 ஆக உயரும். எனவே,

$$V_1 = V_0 + \frac{V_0}{273}$$

$$= V_0 \left(1 + \frac{1}{273}\right) \qquad [1{\cdot}5]$$

இதுபோல் t°C வெப்பநிலையில் வாயுவின் பருமன் V_t என்க.

$$V_t = V_0 \left[1 + \frac{t}{273}\right] \qquad [1{\cdot}6]$$

$$= V_0 \left[\frac{273 + t}{273}\right]$$

$$= V_0 \left[\frac{T}{273}\right] \qquad [1{\cdot}7]$$

இதில் $T = t + 273$. 'இது சார்பிலா வெப்ப அலகில்' (absolute scale) கூறப்படும் வெப்பநிலை ஆகும். எனவே,

$$V_t = V_0 \left[\frac{T}{273}\right]$$

$$= \left[\frac{V_0}{273}\right] T$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் V_0, 273 ஆகிய இரண்டும் மாறிலிகள். எனவே,

$$V_t = K_2 T \qquad [1{\cdot}8]$$

அல்லது $V_t \propto T$

எனவே, சார்லஸ் விதியின் இன்றையவடிவம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

'மாருத அழுத்தத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமனும் அதன் சார்பிலா வெப்பநிலையும் (absolute temperature) ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.'

சார்லஸ் விதிப்படி ஒரு வாயுவின் சார்பிலா வெப்பநிலை இரு மடங்காக உயரின் வாயுவின் பருமனும் இருமடங்காகப் பெருகும்; சார்பிலா வெப்பநிலை நான்கில் ஒரு பங்காகக் குறையின் பருமனும் நான்கில் ஒரு பங்காகக் குறையும்.

$V = K_2T$ என்ற சமன்பாட்டைக் (1·8) கீழ்க்காணும்படி மாற்றி இன்னும் பயனுள்ள வடிவில் பெறலாம். இதற்காக மாருத அழுத்தத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமன் T_1°A வெப்பநிலையில் V_1 என்றும், T_2°A வெப்ப நிலையில் V_2 என்றும் கொள்வோம். எனவே,

$$V_1 = K_2T_1$$

$$V_2 = K_2T_2$$

எனவே,

$$\frac{V_1}{T_1} = K_2$$

$$\frac{V_2}{T_2} = K_2$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

அல்லது,

$$V_1T_2 = V_2T_1 \qquad [1·9]$$

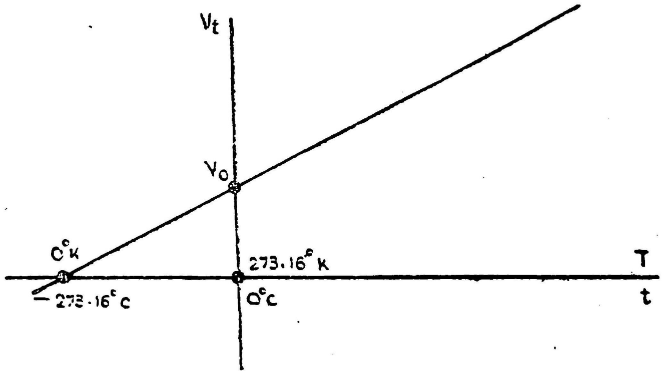
ஏதாவது மூன்று அளவுகள் தெரிந்தால் நான்காவது அளவை மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

1·7. சார்பிலா வெப்பநிலை (Absolute Temperature)

$$V_t = V_0 \left[1 + \frac{t}{273}\right]$$

என்ற சமன்பாடு (1·5) ஒரு நேர்கோட்டுக்கான சமன்பாடு ஆகும். எனவே, மாருத அழுத்தத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமனை (V_t) வெவ்வேறு வெப்ப நிலைகளில் அறிந்து வரைபடமாக்கினல் ஒரு நேர்கோடு கிடைக்கிறது. இது படம் 1·2-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

நேர்கோடு V_t அச்சினை வெட்டுத் துண்டம் (intercept) V_0 இருக்கும்படி வெட்டுகிறது. நீட்டின் இந்த நேர்கோடு வெப்ப



படம் 1·2.

தன்னத் தனி வெப்பநிலையைப் பெறுதல்.

நிலை அச்சினை —273·16°C என்ற புள்ளியில் வெட்டுகிறது. இந்த வெப்பநிலை 'சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலை' (absolute zero temperature) எனப்படும். இந்த வெப்பநிலையில் இருந்து ஒரு புதிய வெப்பநிலை அலகு வரையறுக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த அலகு சார்பிலா வெப்ப அலகு (absolute scale) எனப்படும். எனவே,

$$T°A = 273·16 + t°C.$$

இப்படி சென்டிகிரேடில் உள்ள வெப்பநிலையுடன் (t°C)273·16ஐக் கூட்டினால் சார்பிலா வெப்ப அலகில் வெப்பநிலை (T°K) கிடைக்கும் இந்த வெப்பநிலை டிகிரி சார்பிலா வெப்பநிலை (A) அல்லது டிகிரி கெல்வின் (K) என்ற அலகால் குறிக்கப்படும்.

1·8. பொது வாயுச் சமன்பாடு (General Gas Equation)

பாயில் விதி, சார்லஸ் விதி இரண்டையும் இணைத்தால் ஒரு சமன்பாடு கிடைக்கும். இந்தச் சமன்பாடு ' பொது வாயுச் சமன்பாடு ' எனப்படும்.

அழுத்தம் P_1-ல் இருந்து P_2 ஆகவும் வெப்பநிலை T_1-ல் இருந்து T_2 ஆகவும் மாறியதால் ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள வாயுவின் பருமன் V_1-ல் இருந்து V_2 ஆக மாறியதாகக் கொள்க. இந்த மாற்றம் இரண்டு படிகளில் நிகழ்வதாகக்கொள்க:

பாயில் விதி	சார்லஸ் விதி	
மாருத வெப்பநிலை	மாருத அழுத்தம்	
T_1	T_1	T_2
P_1	P_2	P_2
V_1	V_1'	V_2

(அ) முதலில் மாருத வெப்பநிலையில் (T_1) அழுத்தம் P_1-ல் இருந்து P_2 ஆக மாறுவதால் வாயுவின் பருமன் V_1-ல் இருந்து V_1' ஆக மாறுவதாகக் கொள்க.

பாயிலின் விதிப்படி,

$$P_1V_1 = P_2V_1'$$

அல்லது $$V_1' = \frac{P_1V_1}{P_2} \qquad [1\cdot10]$$

(ஆ) அடுத்து மாருத அழுத்தத்தில் (P_2) வெப்பநிலை T_1-ல் இருந்து T_2-க்கு மாறுவதால் வாயுவின் பருமன் V_1'-ல் இருந்து V_2 ஆக மாறுவதாகக் கொள்க. சார்லஸ் விதிப்படி,

$$\frac{V_1'}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

அல்லது $$V_1' = \frac{V_2T_1}{T_2} \qquad [1\cdot11]$$

V_1'-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடுகள் (1·10), (1·11) இரண்டில் இருந்து எடுத்துச் சமன்பாடாக்கின், கிடைப்பது

$$\frac{P_1V_1}{P_2} = V_1' = \frac{V_2T_1}{T_2}$$

அல்லது $$P_1V_1T_2 = P_2V_2T_1$$

அல்லது $$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

அல்லது $$\frac{PV}{T} = K \qquad [1\cdot12]$$

இதில் K என்பது மாறிலி. இதன் மதிப்பு வாயுவின் பொருண்மை (mass), அழுத்தத்தின் அலகு, பருமனின் அலகு ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது.

'ஒத்த வெப்பநிலையிலும் ஒத்த அழுத்தத்திலும் இருக்கும் ஒரு கிராம்-மூலக்கூறு எடை உள்ள வெவ்வேறு வாயுக்களின் பருமன்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமம்.' இது அவகேட்ரோவின் விதி. இந்த விதியைக் கருத்திற்கொண்டால் ஒரு கிராம்-மூலக் கூறு எடை உள்ள வெவ்வேறு வாயுக்களின் $\frac{PV}{T}$-ன் மதிப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்க வேண்டும். இந்த மதிப்பு R என்று குறிக்கப்படும். எனவே, ஒரு கிராம்-மூலக்கூறு எடை உள்ள எந்த வாயுவிற்கும்

$$\frac{PV}{T} = R$$

எனவே, $$PV = RT \qquad [1{\cdot}13]$$

எனவே, n கிராம்-மூலக்கூறு எடை உள்ள எந்த வாயுவிற்கும்

$$PV = nRT \qquad [1{\cdot}14]$$

இந்தச் சமன்பாடு பொது வாயுச் சமன்பாடு எனப்படும். இதில் R என்பது வாயு மாறிலி (gas constant) எனப்படும். $\frac{PV}{T} = K$ என்ற சமன்பாட்டையும் (1·12), $PV=nRT$ என்ற சமன்பாட்டையும் (1·14) ஒப்பிடின், கிடைப்பது

$$K = nR$$

1·9. வாயு மாறிலியின் இயல்பு (Nature of Gas Constant)

பொது வாயுச் சமன்பாடு

$$PV = nRT$$

R-ன் மதிப்பறிய இந்தச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்தால்,

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad [1{\cdot}15]$$

இதில்

R = வாயு மாறிலி

P = அழுத்தம்

= அலகு பரப்பில் அழுத்தும் விசை

$$= \frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பு}} = \frac{\text{விசை}}{\text{நீளம்}^2}$$

V = பருமன் = நீளம்^{3}

n = மோல்கள் எண்ணிக்கை

T = வெப்பநிலை (K) = டிகிரி

$R = \frac{PV}{nT}$ என்ற சமன்பாட்டில் P, V, T ஆகியவற்றின் அலகுகளை ஈடிட்டால்

$$R = \frac{\left[\frac{\text{விசை}}{\text{நீளம்}^2}\right] [\text{நீளம்}^3]}{[\text{மோல்கள்}] \times [\text{டிகிரி}]}$$

$$= \frac{\text{விசை} \times \text{நீளம்}}{\text{டிகிரி} \times \text{மோல்கள்}}$$

இதில் விசை × நீளம் = செயல் (work). எனவே,

$$R = \frac{\text{செயல்}}{\text{டிகிரி—மோல்கள்}}$$

1·10. வாயு மாறிலியை மதிப்பிடல் (Evaluation of the Gas Constant)

வாயு மாறிலியின் எண் மதிப்பு (numerical value) வாயுவின் அழுத்தம், பருமன் ஆகியவற்றைக் குறிப்பிடப் பயன்படும் அலகினைப் பொறுத்தது.

(அ) அழுத்தம் வளி அழுத்தத்திலும், பருமன் லிட்டரிலும் அளக்கப்பட்டிருப்பின் R-ன் மதிப்பைக் கீழ்க்காணும் உண்மையிலிருந்து கணக்கிடலாம். N.T.P.-ல் (வெப்பநிலை 0°C அல்லது 273·16 °K, அழுத்தம் 1 வளி அழுத்தம்) ஒரு மோல் வாயுவின் பருமன் 22·414 லிட்டர். எனவே,

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \frac{[1 \text{ வளி அழுத்தம்}]\,[22{\cdot}414 \text{ லிட்டர்}]}{[1 \text{ மோல்}]\,[273{\cdot}16 \text{ டிகிரி}]}$$

$$= \frac{0\cdot08205 \text{ லிட்டர்} \times \text{வளி அழுத்தம்}}{\text{டிகிரி} \times \text{மோல்}}$$

$$= 0\cdot08205 \text{ லிட்டர்} \times \text{வளி அழுத்தம்} \times \text{டிகிரி}^{-1} \times \text{மோல்}^{-1}$$

$$= 82\cdot05 \text{மி.லிட்டர்} \times \text{வளி அழுத்தம்} \times \text{டிகிரி}^{-1} \times \text{மோல்}^{-1}$$

$$= 82\cdot05 \text{மி}\cdot\text{லிட்டர்} \cdot \text{வளி அழுத்தம்} \cdot \text{டிகிரி}^{-1} \cdot \text{மோல்}^{-1}$$

(ஆ) அழுத்தம் டைன்/சதுர சென்டிமீட்டர் என்ற அலகிலும், பருமன் மில்லி லிட்டரிலும் அளக்கப்பட்டிருப்பின், R-ன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$1 \text{ வளி அழுத்தம்} = 1\cdot0133 \times 10^6 \text{ டைன்/சதுர செ.மீ.}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\left[\frac{1\cdot0133 \times 10^6 \text{ டைன்}}{\text{சதுர செ.மீ.}}\right][22\cdot414 \text{ மி.லி.}]}{[1 \text{ மோல்}] \quad [273\cdot16 \text{ டிகிரி}]}$$

$$= 8\cdot314 \times 10^7 \text{ எர்க்} \times \text{டிகிரி}^{-1} \times \text{மோல்}^{-1}$$

$$= 8\cdot314 \times 10^7 \text{ எர்க்} \times \text{டிகிரி}^{-1} \times \text{மோல்}^{-1}$$

(இ) 10^7 எர்க் = 1 ஜூல் (Joule). எனவே,

$$R = 8\cdot314 \times 10^7 \text{ எர்க்} \cdot \text{டிகிரி}^{-1} \cdot \text{மோல்}^{-1}$$

$$= 8\cdot314 \text{ ஜூல்கள்} \cdot \text{டிகிரி}^{-1} \cdot \text{மோல்}^{-1}$$

(ஈ) $4\cdot185 \times 10^7$ எர்க் = 1 கலோரி. எனவே,

$$R = \frac{8\cdot314 \times 10^7}{4\cdot185 \times 10^7}$$

$$= 1\cdot987 \text{ கலோரி, டிகிரி}^{-1} \cdot \text{மோல்}^{-1}.$$

1·11. டால்டனின் பகுதி அழுத்தங்கள் விதி (Dalton's Law of Partial Pressures)

(அ) மொத்த அழுத்தம் (Total pressure) : கொள் அளவு V உடைய ஒரு மூடிய கலனைக் கருத்தில் கொள்வோம். இந்தக் கலனில் X, Y என்ற இரண்டு வாயுக்கள் கலந்த கலவை

அடைபட்டிருப்பதாகக் கொள்வோம். இந்தக் கலவையில் ஏற்படும் அழுத்தம் P என்றும் கொள்வோம். இந்த அழுத்தம் கலவையின் 'மொத்த அழுத்தம்' (total pressure) எனப்படும்.

(ஆ) **பகுதி அழுத்தம்** (Partial pressure) : கலவையில் உள்ள ஒரு வாயு (எடுத்துக்காட்டாக X) மட்டும் கலன் முழுவதையும் நிறைத்திருப்பதாகக் கொள்வோம். இப்போது ஏற்படும் அழுத்தம் p_1 என்றும் கொள்வோம். இது கலவையில் உள்ள X என்ற வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் (partial pressure) எனப்படும். இதுபோல் Y என்ற வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் p_2 என்றும் கொள்வோம்.

(இ) **டால்டனில் விதி** (Dalton's Law): 'ஒன்றுடன் ஒன்று வினைபுரியாத இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட வாயுக்கள் கலந்த கலவை ஒரு மூடிய கலனில் அடைபட்டிருக்கும்போது கலவையில் ஏற்படும் மொத்த அழுத்தம், கலவையில் உள்ள வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் கூடுதலுக்குச் சமம்.' இது டால்டனின் பகுதி அழுத்தங்கள் விதி எனப்படும். இது கணித மொழியில்

$$P = p_1 + p_2$$

(ஈ) **பகுதி அழுத்தங்களும் மோல் பின்னங்களும்** (Partial pressures and mole fractions) : ஒரு கலவையில் உள்ள ஒரு வாயுவின் மோல்கள் எண்ணிக்கையைக் கலவையின் மொத்த மோல்கள் எண்ணிக்கையால் வகுக்கக் கிடைக்கும் ஈவு அந்த வாயுவின் மோல் பின்னம் (mole fraction) எனப்படும்.

கலவையில் உள்ள வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களை அவைகளின் மோல் பின்னங்களுடன் ஒப்பிடலாம். இதற்காக ஒரு கலவையில் n_1 மோல்கள் X என்ற வாயுவும், n_2 மோல்கள் Y என்ற வாயுவும் இருப்பதாகக் கொள்வோம். X-ன் பகுதி அழுத்தம் p_1 என்றும், Y-ன் பகுதி அழுத்தம் p_2 என்றும் கலவையின் மொத்த அழுத்தம் P என்றும் கொள்வோம்.

டால்டனின் விதிப்படி,

$$P = p_1 + p_2$$

பொது வாயுச் சமன்பாடு,

$$PV = nRT$$

எனவே, $$P = \frac{nRT}{V}$$

எனவே, $$p_1 = n_1 \frac{RT}{V} \quad \text{(i)}$$

$$p_2 = n_2 \frac{RT}{V} \quad \text{(ii)}$$

இரண்டு சமன்பாடுகளையும் (i), (ii) கூட்டின்

$$p_1 + p_2 = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2) \frac{RT}{V}$$

இதில் $p_1 + p_2 = P$ = மொத்த அழுத்தம். எனவே,

$$P = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V} \quad \text{(iii)}$$

சமன்பாடு (i) ஐ (iii) ஆல் வகுப்பின்,

$$\frac{p_1}{P} = \frac{\left[n_1 \frac{RT}{V}\right]}{\left[(n_1 + n_2) \frac{RT}{V}\right]}$$

$$= \frac{n_1}{n_1 + n_2} = X\text{-ன் மோல் பின்னம்.}$$

சமன்பாடு (ii) ஐ (iii)ஆல் வகுப்பின்,

$$\frac{p_2}{P} = \frac{\left[n_2 \frac{RT}{V}\right]}{\left[(n_1 + n_2) \frac{RT}{V}\right]}$$

$$= \frac{n_2}{n_1 + n_2} = Y\text{-ன் மோல் பின்னம்.}$$

எனவே,

$$X\text{-ன் மோல் பின்னம்} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{p_1}{P} = \frac{X\text{-ன் பகுதி அழுத்தம்}}{\text{மொத்த அழுத்தம்}}$$

$$Y\text{-ன் மோல் பின்னம்} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{p_2}{P} = \frac{Y\text{-ன் பகுதி அழுத்தம்}}{\text{மொத்த அழுத்தம்}}$$

$$\text{மோல் பின்னம்} = \frac{\text{பகுதி அழுத்தம்}}{\text{மொத்த அழுத்தம்}}$$

எனவே,

பகுதி அழுத்தம் = மோல் பின்னம் × மொத்த அழுத்தம்.

1·12. கிரஹாமின் விரவல் விதி (Graham's Law of Diffusion)

'ஒரே வெப்பநிலை, அழுத்தத்தில் உள்ள வாயுக்களின் விரவல் வீதங்களும் (rates of diffusion) அவற்றின் அடர்த்திகளின் வர்க்கமூலங்களும் (square roots) ஒன்றுக்கொன்று எதிர் விகிதத்தில் அமையும்.' இது கிரஹாமின் விரவல் விதி எனப்படும். இந்த விதி கணித மொழியில்,

$$r_1 \propto \sqrt{\frac{1}{d_1}}$$

$$r_2 \propto \sqrt{\frac{1}{d_2}}$$

எனவே $$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

இதில் r_1, r_2 வாயுக்களின் விரவல் வீதங்கள் d_1, d_2 முறையே இரண்டு வாயுக்களின் அடர்த்திகள்.

கிரஹாம் விதியின் பயன்கள் : (1) வாயுக்களின் மூலக்கூறு எடைகளைத் தீர்மானிக்க இந்த விதி பயன்படுகிறது. இதற்காக மூலக்கூறு எடை தெரிந்த ஒரு வாயுவின் விரவல் வீதத்துடன் மூலக்கூறு எடை காணவேண்டிய வாயுவின் விரவல் வீதத்தை ஒப்பிட வேண்டும். இந்த ஒப்பீட்டிலிருந்து ஆய்விற்குரிய வாயுவின் அடர்த்தியையும் அதிலிருந்து வாயுவின் மூலக்கூறு எடையையும் கணக்கிடவேண்டும். இந்த முறையில் ஓசோனின் விரவல் வீதத்தைக் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் விரவல் வீதத்துடன் ஒப்பிட்டு ஓசோனின் மூலக்கூறு எடை 48 என்று தீர்மானிக்கப்பட்டது.

(2) வாயுக்களின் கலவையைக் கிரஹாம் விதியைப் பயன்படுத்திப் பிரிக்கலாம். இதற்காக வாயுக்களின் கலவையை நுண்துளைத்தடுப்பு(porous diaphragm) வழியாகச் செலுத்தவேண்டும். இதில் கனமான வாயுவை விட்டுவிட்டுக் கனமில்லாத வாயு முதலில் விரவல் அடையும். இந்த முறையில் வளி மண்டலத்தில் உள்ள அரிய வாயுக்கள் (rare gases) பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

(3) கிரஹாம் விதியை அடிப்படையாகக் கொண்டு மார்ஷ் வாயு (Marsh gas) எச்சரிக்கை காட்டி அமைக்கப்பட்டுள்ளது. இதன் துணையால் நிலக்கரிச் சுரங்கங்களில் ஏற்படப்போகும் ஆபத்துகள் அறியப்படுகின்றன.

1·13. வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கை (Kinetic Theory of Gases)

(அ) வரலாற்றுப் பிற்புலம்(Historical Background): 'வாயுக்கள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று விலகியே இருக்கும், விரைந்து இயங்கும் மூலக்கூறுகளால் ஆனவை.' இந்த இயக்க ஊகத்தை 1678-ல் இராபர்ட் ஹூக் (Robert Hooke) வெளியிட்டார். அடுத்து டானியல் பர்நௌலி (Daniel Bernoulli) 1738-ல் இந்த ஊகத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு வாயுக்களின் சில நடப்புகளை விளக்கினார். கிரோனிக் (Kronig), கிளாஷியஸ் (Clausius) என்ற இரண்டு ஜெர்மானிய அறிஞர்கள் இந்த ஊகத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஆராய்ச்சிகள் நடத்தினர். அவர்கள் இந்த ஊகத்தை முறையே 1856, 1857-ல் ஒரு கொள்கையாக வளர்த்தனர். இவர்களைத் தொடர்ந்து கிளர்க் மாக்ஸ்வெல் (Clerk Maxwell) என்னும் ஸ்காட்லாந்து நாட்டு அறிவியல் அறிஞர் 1860-ல் இன்றுள்ள 'வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கை'யை வெளியிட்டனர்.

(ஆ) புனைவுகள் (Postulates): வாயுவின் முடிவான இயல்புபற்றிய கீழ்க்கண்ட தற்காலிகப் புனைவுகள்மீது வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கை அமைந்துள்ளது.

(1) ஒரு வாயு மிக மிகச் சிறிய துகள்களால் ஆனது. இந்தத் துகள்கள் மூலக்கூறுகள் எனப்படும். ஒரு குறிப்பிட்ட வாயுவின் மூலக்கூறுகள் அனைத்தும் ஒத்த பொருண்மை (mass), ஒத்த பருமன் உடையன.

(2) வாயுவின் மூலக்கூறுகள் தொடர்ந்து அங்கும் இங்கும் இயங்குகின்றன. இந்த இயக்கத்தில் அவை ஒன்றுடன் ஒன்றும் கொள்கலனின் பக்கங்களிலும் மோதுகின்றன.

(3) மூலக்கூறுகள் கொள்கலனின் பக்கங்களில் ஏற்படுத்தும் மோதல்களினால் அழுத்தம் (pressure) என்று அறியப்படும் இயற்பாடு (phenomenon) எழுகிறது.

(4) மூலக்கூறுகள் மூலக்கூறுகளுடனும், கொள்கலனின் பக்கங்களிலும் ஏற்படுத்தும் மோதல்கள் மீள்தன்மை (elastic) உடையன. இதனால் மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றல் (kinetic energy) சிறிதும் குறைவதில்லை.

(5) குறைந்த அழுத்தங்களில் மூலக்கூறுகள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று எட்ட இருக்கின்றன. இதனால் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நிலவும் கவர்ச்சி விசைகளைத் தள்ளத்தக்கதாகக் (negligible) கொள்ளலாம்.

(6) குறைந்த அழுத்தங்களில் மூலக் கூறுகளால் அடைக்கப் பட்டிருக்கும் பருமனை (*i.e.* மூலக்கூறுகளின் மொத்த உண்மைப் பருமன்) கொள்கலனின் பருமனுடன் ஒப்பிடின் தள்ளத்தக்க தாகக் கொள்ளலாம்.

(7) ஒரு வாயுவின் சார்பிலா வெப்பநிலை, அதில் உள்ள அனைத்து மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றலின் சார்பலன் ஆகும்.

(இ) அடிப்படை இயக்கச் சமன்பாடு (Fundamental Kinetic Equation) : வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கையின் புனைவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு வாயுக்களுக்குப் பொருந்தும் சமன்பாடு ஒன்று வருவிக்கப்பட்டுள்ளது. இந்தச் சமன்பாடு

$$PV = \frac{nmc^2}{3}$$

இதில்

P = வாயுவின் அழுத்தம்

V = வாயுவின் பருமன்

n = மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை

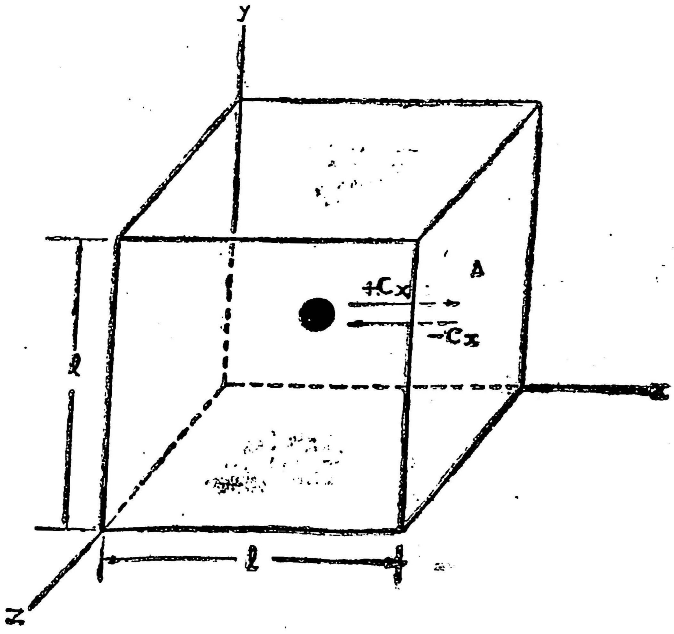
m = மூலக்கூறின் பொருண்மை

c = மூலக்கூறின் திசை வேகம்

இந்தச் சமன்பாடு 'அடிப்படை இயக்கச் சமன்பாடு' (fundamental kinetic equation) எனப்படும்.

1·14. இயக்கச் சமன்பாட்டை வருவித்தல் (Derivation of the Kinetic Equation)

பக்கங்கள் l உள்ள ஒரு கன சதுரக் கலனைக் (cubic vessel) கருத்தில் கொள்க. இதில் ஒரு வாயுவின் மூலக்கூறு ஒன்று



படம் 1·3.

ஒரு மூலக்கூறு இயங்கும் கன சதுரக் கலன்.

இருப்பதாகக் கொள்க. இந்த மூலக்கூறின் பொருண்மை m என்று கொள்க. இந்த மூலக்கூறு c என்ற திசை வேகத்துடன் (velocity) இயங்குவதாகக் கொள்க.

(அ) உந்தம் (Momentum): மூலக்கூறு கலனின் வலது பக்கச் சுவரினை நோக்கி நகர்வதாகக் கொள்க. இந்த மூலக்கூறின் பொருண்மை m, திசை வேகம் c. எனவே, நகரும் மூலக்கூறின் உந்தம் $=$ (பொருண்மை $\times$ திசைவேகம்) $= mc$.

(ஆ) உந்த மாற்றம் (Change of momentum) : மூலக்கூறு வலது பக்கச் சுவரில் மோதி மீள்கிறது. இப்பொழுது மூலக்கூறு

எதிர்திசையில் இயங்குகிறது. இதனால், இப்பொழுது மூலக்கூறின் திசைவேகம் $-c$. எனவே, நகரும் மூலக்கூறின் உந்தம் $-mc$. நிகழ்ந்த ஒரு மோதலினால் ஏற்பட்ட உந்த மாற்றம் $= mc - (-mc) = 2mc$.

(இ) ஒரு நொடியில் ஏற்படும் மோதல்கள் (Number of collisions per second) : வலது பக்கச் சுவரில் மோதிய பின் மூலக்கூறு இடது பக்கச் சுவரில் சென்று மோதி மீண்டும் வலது பக்கச் சுவரில் வந்து மோதுகிறது. எனவே, வலது பக்கச் சுவரில் ஒரு மோதலை நிகழ்த்த மூலக்கூறு $l + l = 2l$ தூரம் பயணம் செய்யவேண்டும். மூலக்கூறு ஒரு நொடியில் c தூரம் பயணம் செய்கிறது. எனவே, ஒரு நொடியில் வலது பக்கச் சுவரில் ஏற்படும் மோதல்கள் $= c/2l$.

(ஈ) ஒரு நொடியில் ஏற்படும் உந்த மாற்றம் (Change of momentum per second) : ஒரு மோதலினால் ஏற்படும் உந்த மாற்றம் $2mc$ என்று கண்டோம். மூலக்கூறு ஒரு நொடியில் மொத்தம் $c/2l$ மோதல்களை ஏற்படுத்துகிறது. எனவே, ஒரு நொடியில் ஏற்படும் மொத்த உந்த மாற்றம்

$$= \frac{c}{2l} \times 2mc$$

$$= \frac{mc^2}{l}$$

(உ) வாயு நிறைந்த கலன் : கலன் முழுதும் வாயு நிறைந்துள்ளதாகக் கொள்க. இதில் மொத்தம் n மூலக்கூறுகள் அங்கும் இங்குமாக அனைத்துத் திசைகளிலும் நகர்கின்றன. எனவே, அனைத்து மூலக்கூறுகளையும் தோராயமாக மூன்று சமக் குழுக்களாகப் பிரிக்கலாம். அவை,

(i) இட-வலமாக இயங்கும் மூலக்கூறுகள் ;

(ii) கீழ்-மேலாக இயங்கும் மூலக்கூறுகள் ;

(iii) உள்-வெளியாக இயங்கும் மூலக்கூறுகள். (தாளிற்குச் செங்குத்தாக)

எனவே, n மூலக்கூறுகளில் மூன்றில் ஒரு பகுதி மட்டுமே

இடம்-வலமாக இயங்குகின்றன. இவையே வலது பக்கச் சுவரில் மோதுகின்றன. எனவே, வலது பக்கச் சுவரில் மோதும் மொத்த மூலக்கூறுகள் $n/3$ ஆகும்.

(ஊ) மொத்த உந்த மாற்றம் (Total change of momentum): ஒரு மூலக்கூறு ஒரு நொடியில் நிகழ்த்தும் $c/2l$ மோதல்களினுல் ஏற்படும் உந்த மாற்றம் mc^2/l என்று கண்டோம். எனவே, $n/3$ மூலக்கூறுகள் ஒரு நொடியில் வலது பக்கச் சுவரில் நிகழ்த்தும் மோதல்களினுல் ஏற்படும் மொத்த உந்த மாற்றம்

$$= \frac{mc^2}{l} \times \frac{n}{3} = \frac{nmc^2}{3l}$$

(எ) உந்த மாற்றம், விசை, அழுத்தம் (Change of momentum, force and pressure): ஒரு நொடியில் ஏற்படும் உந்தமாற்றம் 'உந்தமாற்ற விகிதம்' (rate of change of momentum) எனப்படும். இது நியூட்டனின் இயக்க விதிகளின்படி அழுத்தும் விசைக்குச் (force) சமமாகும். எனவே, வலது பக்கச் சுவரில் அழுத்தும் விசை

$$= \frac{nmc^2}{3l}$$

அழுத்தம் என்பது ஓர் அலகுப் பரப்பில் ஏற்படும் விசை. கலனின் வலது பக்கத்தின் பரப்பு $= l \times l = l^2$. எனவே,

$$\text{அழுத்தம்} = P = \frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பு}} = \frac{\frac{nmc^2}{3l}}{l^2}$$

$$= \frac{nmc^2}{3l^3}$$

ஒரு கன சதுரத்தின் பருமன் $(V) = l^3$, ஆகையால்

$$P = \frac{nmc^2}{3V}$$

அல்லது $$PV = \frac{nmc^2}{3} \qquad [1\cdot16]$$

கன சதுரத்தின் அனைத்துப் பக்கங்களிலும் அழுத்தம் சமம். எனவே, சமன்பாடு (1·16) ஒரு பொது சமன்பாடு ஆகும். இது 'அடிப்படை இயக்கச் சமன்பாடு' எனப்படும்.

(ஏ) வர்க்க-மூல-சராசரி-இருமடித் திசை வேகம் (Root-Mean-Square Velocity): சமன்பாட்டிலுள்ள (1·16) c என்பது 'வர்க்க-மூல-சராசரி-இருமடித்திசைவேகம்'(root-mean-square velocity) எனப்படும். இது கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் வரையறுக்கப்படும்.

$$c = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \ldots\ldots\ldots c_n^2}{n}}$$

இதில்,

c_1 = மூலக்கூறு 1-ன் திசை வேகம்.

c_2 = மூலக்கூறு 2-ன் திசை வேகம்.

c_3 = மூலக்கூறு 3-ன் திசை வேகம்.

c_n = மூலக்கூறு n-ன் திசை வேகம்.

1·15. நல்லியல் நடப்பிலிருந்து விலக்கங்கள் (Deviations from the Ideal behaviour)

$PV = nRT$ என்ற சமன்பாட்டிற்குக் கட்டுப்படும் வாயுக்கள் நல்லியல் வாயுக்கள் (ideal gases) எனப்படும். ஆனால், பெரும்பான்மையான வாயுக்கள் நல்லியல் நடப்பிலிருந்து விலகுகின்றன. இவை இயல்பு வாயுக்கள் (real gases) எனப் படும். இந்த விலக்கத்தை வரைபடம் (படம் 1·4) காட்டுகிறது.

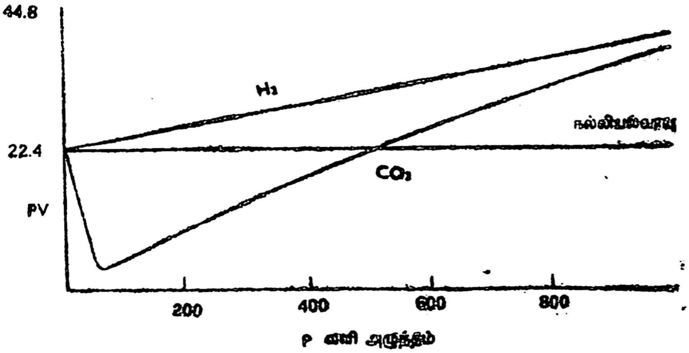
இதில் 0°C வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு மோல் CO_2, ஒரு மோல் H_2 ஆகிய இரண்டின் PV மதிப்புகள் Pக்கு எதிராகக் குறிக்கப்பட்டுள்ளன.

$$PV = nRT$$

$$= (1)\,(0{\cdot}08205)\,(273) = 22{\cdot}4 \text{ மா றிலி.}$$

இதன்படி CO_2 நல்லியல் வாயுவிதிக்குக்கட்டுப்படக் கூடியதானால் 0°C-ல் அனைத்து அழுத்தங்களிலும் இதன் PV மதிப்பு 22·4க்குச் சமமாக இருக்கவேண்டும். ஆனால், உண்மையில் PV மதிப்பு முதலில் குறைந்து, அடுத்து எதிர்பார்க்கப்பட்ட மதிப்பாகிய 22·4ஐவிட உயர்கிறது. ஹைடிரஜனைப் பொறுத்தவரையில் 0°C-ல் அனைத்து அழுத்தங்களிலும் இதன் PV மதிப்பு 22·4ஐ விட அதிகமாக இருக்கிறது.

அனைத்து வாயுக்களும் 0°C-ல் H_2, CO_2 போலவே நடக்கின்றன. மேலும், வெப்பநிலை உயர உயர ஒரு வாயு CO_2



படம் 1·4.

நல்லியல் வாயு விதியிலிருந்து (P வளி அழுத்தம்)—H^2, CO^2 விலக்கமடைதல்

காட்டும் விலக்கத்திலிருந்து சிறிது சிறிதாக விலகி H_2 காட்டும் விலக்கத்தைக் காட்டுகின்றது. அழுத்தம் குறைந்து சுன்னத்தை நெருங்கும்போது CO_2, H_2 இரண்டும் (மற்ற அனைத்து வாயுக்களும்) தங்களின் தனித் தன்மைகளை இழந்து நல்லியல் வாயு விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன.

1·16. விலக்கங்களின் காரணம் (Cause of Deviation)

நல்லியல் வாயு விதிகள் இயக்கக் கொள்கையின் கீழ்க் காணும் இரண்டு முக்கியப் புனைவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு வருவிக்கப்பட்டவை:

(1) மூலக்கூறுகளின் மொத்த உண்மைப் பருமன் கொள்கலனின் பருமனுடன் ஒப்பிடின் தள்ளத்தக்கது.

(2) வாயுவின் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையில் கவர்ச்சி விசை எதுவும் இல்லை.

இந்த இரண்டு புனைவுகளுமே இயல்பு வாயுக்களைப் பொறுத்தவரை உண்மையில்லை. எனவே, இவை நல்லியல் நடப்பிலிருந்து விலக்கம் அடைகின்றன.

1·17. வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாடு (Van der Waals' Equation)

வான்டர் வால்ஸ் என்பவர் நல்லியல் வாயுச் சமன்பாட்டில் இரண்டு திருத்தங்களைச் (corrections) செய்தார். அவை கீழ்க் காண்பவை :

(அ) பருமத் திருத்தம் (volume correction)

(ஆ) அழுத்தத் திருத்தம் (pressure correction).

இந்தத் திருத்தங்களின் முடிவாக ஒரு புதிய சமன்பாட்டைக் கண்டார். இந்தச் சமன்பாடு வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாடு எனப்படும். இது அனைத்து இயல்பு வாயுக்களுக்கும் பொருந்தும் சமன்பாடு ஆகும்.

(அ) பருமத் திருத்தம் (Volume correction) : ஒரு வாயுவின் பருமன் (V) என்பது அந்த வாயு உள்ள கலனின் கொள் அளவு ஆகும். இது இயக்கக் கொள்கைப்படி வாயுவில் உள்ள மூலக் கூறுகள் தடையின்றி இயங்குதற்குக் கிடைக்கும் வெளியின் (space) பருமன் ஆகும்.

மூலக்கூறுகளுக்குப் பருமன் உண்டு. எனவே, இவைகள் சிறிது இடத்தை அடைத்துக்கொள்ளும். இதனால் மூலக் கூறுகள் இயங்குதற்குக் கிடைக்கக் கூடிய வெளி (space) கலனின் கொள் அளவைவிடக் குறைவாகும். எனவே, ஒரு வாயுவின் உண்மைப் பருமன் (actual volume) கலனின் கொள் அளவுக்குச் சமமல்ல; குறைவாகும்.

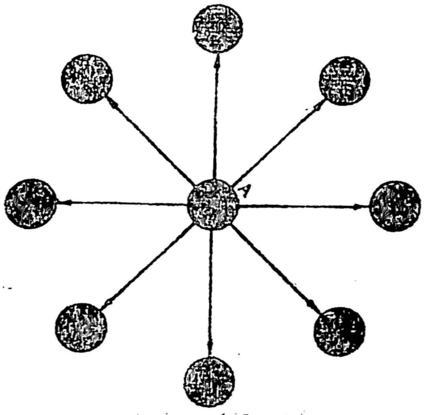
வாயுவின் அளக்கப்படும் பருமனுக்கும் (கலனின் கொள் அளவு) உண்மைப் பருமனுக்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடு b என்ற திருத்தப் பகுதியால் (correction factor) குறிக்கப் படும். இது 'இணமொத்த பருமன்' (co-volume) எனப்படும். எனவே,

$$\text{உண்மைப் பருமன்} = V-b$$

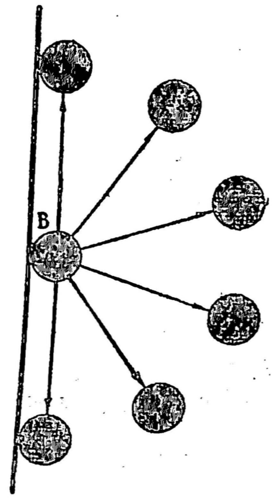
இதில் b என்பது திருத்தப் பகுதி.

(ஆ) அழுத்தத் திருத்தம் (Pressure correction) : வாயுவின் உட்பகுதியில் உள்ள ஒரு மூலக்கூறு (A) மற்ற மூலக் கூறுகளால் முற்றிலும் சூழப்பட்டிருக்கும். இதனைப் படம் 1·5 காட்டுகிறது. இந்த மூலக்கூறின் மீது அனைத்துத் திசைகளிலும் உள்ள மூலக்கூறுகளால் ஏற்படுத்தப்படும் கவர்ச்சி விசை ஒன்றுக்கொன்று சமமாகும். இதனால், இவை ஒன்றை ஒன்று ஒழிக்கின்றன.

மூலக்கூறு (B) கலத்தின் சுவரை அணுகும்போது இந்நிலை இருப்பதில்லை. மாறாக இது படம் 1·6-ல் காட்டியுள்ளபடி மூலக்கூறுகளால் சூழப்பட்டிருக்கும்.



படம் 1·5. உட்பகுதியிலுள்ள மூலக்கூறு மற்ற மூலக்கூறுகளால் சூழப்பட்டிருத்தல்.



படம் 1·6. கலத்தின் சுவரருகே உள்ள மூலக்கூறு.

இந்த மூலக்கூறினை அதிக மூலக்கூறுகள் கலனின் சுவரை விட்டு எட்ட இழுக்கின்றன. இதனால், இந்த மூலக்கூறின்மீது உள் நோக்கிய ஒரு நிகர (net) கவர்ச்சி ஏற்படுகிறது. இதனால், இந்த மூலக்கூறு சுவரை எந்த உந்தத்துடன் மோதுமோ, அந்த உந்தம் குறைகிறது. இதனால், வாயுவின் அழுத்தம் குறைகிறது. எனவே, அளக்கப்படும் அழுத்தம் (P) இயக்கக் கொள்கையால் கணிக்கப்பட்ட உண்மை அழுத்தத்தை (P_i) விடக் குறைவாகும். எனவே, அளக்கப்படும் அழுத்தத்துடன் ஒரு திருத்தப் பகுதியைக் கூட்டி உண்மை அழுத்தத்தைக் காணவேண்டும். இப்படி அழுத்தத்துடன் சேர்க்கப்பட வேண்டிய திருத்தப் பகுதி a/V^2.

திருத்தப்பட்ட அழுத்தம் = உண்மை அழுத்தம்

$$= P + \frac{a}{V^2}$$

இதில் a மாறிலி, V பருமனாகும்.

நல்லியல் வாயு சமன்பாட்டில் நாம் கண்ட பரும, அழுத்த திருத்தங்களைச் செய்தால் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

இது ஒரு மோல் அளவுள்ள இயல்பு வாயுக்கான சமன்பாடு. இது வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாடு எனப்படும். n மோல்கள் அளவுள்ள இயல்பு வாயுவைக் கருத்தில் கொண்டால் இச் சமன்பாடு கீழ்க்கண்ட வடிவம் பெறும்.

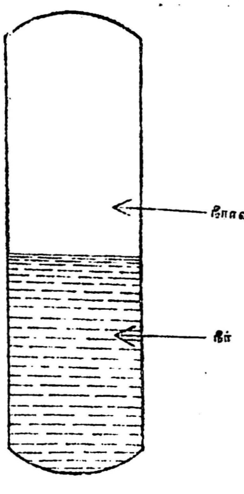
$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

இதில் a, b என்பவை மாறிலிகள். n என்பது மோல்களின் எண்ணிக்கை.

18. நீர்மங்களில் நிலைமாறு நிகழ்ச்சிகள் (Critical Phenomena in Liquids)

வாயுக்களை நீர்மமாக்கும் பணிக்குப் பயன்படும் சில நெறிகளைக் காணும் முன்னர் சில குறிப்பிடத்தக்க கருத்துகளை அறிமுகப்படுத்துதல் இன்றியமையாததாகும்.

(அ) நிலைமாறு வெப்பநிலை (Critical temperature): ஒரு குழாய், பகுதியளவு நீரால் நிரப்பப்பட்டு, உருக்கி மூடப்பட்டு உள்ளிருக்கும் காற்று நீக்கப்படுமாயின் சிறிதளவு நீர் ஆவியாகி நீராவியைத் (ஒரு வாயு) தரும். இதனால், கிடைக்கும் அமைப்பு படம் 1.7-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 1·7.

இப்பொழுது குழாய் சூடேற்றப்படுகிறது. நீரையும், நீராவியையும் பிரிக்கும் பிறைதளம் (meniscus) 374°C வெப்பநிலையை அடையும் வரை இருக்கிறது. இந்த வெப்பநிலையில் பிறைதளம் மறைகிறது. நீரின் அடர்த்தியும் நீராவியின் அடர்த்தியும் சமமாகின்றன. நீரையும், நீராவியையும் பிரித்தறிய முடியாத அளவுக்கு அமைப்பு ஒருபடித்தானதாக (homogeneous) மாறுகிறது. இந்த வெப்பநிலைக்கு (374°C) மேலுள்ள எந்த வெப்பநிலையிலும் எவ்வளவு தான் அழுத்தம் இருந்தாலும் நீர்மம் இருப்பதற்கான அறிகுறியே இல்லை. நீருக்காக விவரிக்கப்பட்ட இந்த நிகழ்ச்சி அனைத்து நீர்மங்களாலும் காணப்படுகிறது. நீரைப் பொறுத்த

வரை இந்த வெப்பநிலை (374°C) நிலைமாறு வெப்பநிலை எனப்படும்.

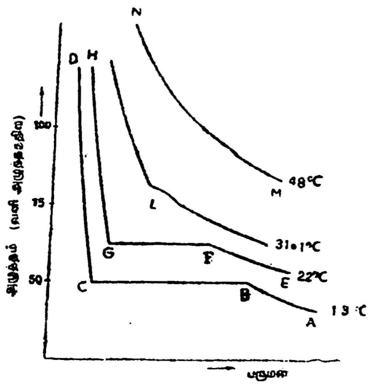
'எந்த வெப்பநிலைக்கு மேல் எவ்வளவுதான் அழுத்தம் அதிகமாக இருப்பினும் ஒரு வாயுவை நீர்மமாக்க இயலாதோ அந்த வெப்பநிலை நிலைமாறு வெப்பநிலை ஆகும்.'

(ஆ) நிலைமாறு அழுத்தம் (Critical pressure) : நிலைமாறு வெப்பநிலையில் ஒரு வாயுவால் ஏற்படுத்தப்படும் அழுத்தம் நிலைமாறு அழுத்தமாகும்.

(இ) நிலைமாறு பருமன் (Critical volume) : நிலைமாறு வெப்பநிலை, நிலைமாறு அழுத்தம் ஆகியவற்றில் ஒரு மோல் வாயுவின் பருமன் நிலைமாறு பருமனாகும்.

1·19. நிலைமாறு நிகழ்ச்சிகளும் ஆண்ட்ரூஸின் ஆய்வுகளும் (The Critical Phenomena and Andrews' Experiment)

தாமஸ் ஆண்ட்ரூஸ் என்பவர் 1869-ல் வாயுக்களின் நடப்புப் பற்றி ஆய்வுகள் நடத்தினார். அவர் வாயு நிலையிலும் நீர்ம



படம் 1·8.

கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் வெப்பநிலைக் கோடுகள்.

நிலையிலும் இருக்கும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு பற்றி விரிவாக ஆராய்ச்சி செய்தார். வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் நிகழ்த்தப் பட்ட அவரது ஆய்வுகளின் முடிவுகள் படம் 1·8-ல் தொகுக்கப் பட்டுள்ளன. பல மாறாத வெப்பநிலைகளில் அழுத்தத்தையும் பருமனையும் கொண்டு வரைந்து கிடைத்த வரைகோடுகள் 'சம வெப்பநிலைக் கோடுகள்' (iso therms) எனப்படும்.

13°C-ல் வரையப்பட்ட சமவெப்பநிலைக் கோட்டைக் கருதுவோம். இதில் *AB* பகுதி கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு ஆவியாக நடப்பதைக் காட்டுகிறது. *B*-ல் ஆவி பூரிதம் அடைகிறது. அடுத்து *BC* என்ற படுப்புப் பகுதியில் பூரிதமான ஆவி நீர்மமாக மாறுகிறது. இந்தப் பகுதியில் அழுத்தம் மாருதிருக்கும்போது பருமன் குறைகிறது. *C*-ல் ஆவி முழுவதும் நீர்மமாகிறது. *CE* கிட்டத்தட்ட செங்குத்தானது. இது அழுத்தம் மிகுந்தாலும் நீர்மத்தின் பருமன் குறைவதில்லை என்பதைக் காட்டுகிறது.

22°-Cல் வரையப்பட்ட சமவெப்பநிலைக் கோட்டைக் கருதுவோம். இதில் படுப்புப்பகுதி *FG* சற்றுக் குறைவானது. இது தவிர மற்ற வகையில் இது முன்னதை ஒத்துள்ளது. இந்தக் கோட்டிலிருந்து நீர்மமாக்கல் உயர்ந்த அழுத்தத்தில் துவங்குகிறது என்பதைக் காணலாம்.

வெப்பநிலை இன்னும் அதிகரித்தால் படுப்புப்பகுதி சிராக்குறுகி ஒரு புள்ளியாக மாறுகிறது. எனவே, 31·1°C-ல் படுப்புப் பகுதி இல்லை. இந்த வெப்பநிலையில் நீர்மநிலைப் பண்புகளும், வாயுநிலைப் பண்புகளும் பிரித்தறிய முடியாதபடி இருக்கின்றன.

31·1°C வெப்பநிலைக்கு மேல் கிடைக்கும் சமவெப்பநிலைக் கோடுகளில் இந்தச் சிறு படுப்புப் பகுதிகூட இருப்பது இல்லை. எடுத்துக்காட்டு : 48°C-ல் வரையப்பட்ட சமவெப்பநிலைக்கோடு.

இந்த ஆய்வு கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு 31·1°C வெப்பநிலைக்கு மேல் இருப்பின் அதன் அழுத்தத்தை எவ்வளவு அதிகரித்தாலும் அதனை நீர்மமாக்க முடியாது என்பதைக் காட்டுகிறது. இந்த வெப்பநிலை கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் நிலைமாறு வெப்பநிலையாகும். இது அனைத்து வாயுக்களுக்கும் பொதுவான நிகழ்ச்சியாகும்.

1·20. நிலைமாறு மாறிலிகளும் வான்டர் வால்ஸின் மாறிலிகளும் (Critical Constants aud Van der Walls' Constants)

வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாடு,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

இதனை விரித்து எழுதின், கிடைப்பது

$$PV-Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

அல்லது

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT = 0$$

அனைத்தையும் V^2-ஆல் பெருக்கின், கிடைப்பது

$$PV^3 - PbV^2 + aV - ab - RTV^2 = 0$$

அனைத்தையும் P-ஆல் வகுப்பின், கிடைப்பது

$$V^3 - bV^2 + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} - \frac{RTV^2}{P} = 0$$

இதனை V-ன் இறக்க மதிப்பில் அமைத்தால் கிடைப்பது

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)V^2 + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$

இந்தச் சமன்பாடு V-ன் ஒரு மும்மடிச் சமன்பாடு (cubic equation) ஆகும். இதற்கு மூன்று மெய் மூலங்கள் (real roots) அல்லது ஒரு மெய் மூலமும் இரண்டு கற்பனை மூலங்களும் (imaginary roots) இருக்கலாம். இதனை வேறுவகையாகக் கூறின் குறிப்பிட்ட P, T மதிப்புகளைப் பயன்படுத்தின் V-க்கு மூன்று மெய் மதிப்புகள் அல்லது ஒரு மெய் மதிப்பும் இரண்டு கற்பனை மதிப்புகளும் இருக்கலாம்.

நிலைமாறு நிலையில் நிலவும் கட்டுப்பாடுகளைக் கருத்தில் கொண்டால் வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாட்டிற்கு மூன்று சமமான மூலங்கள் கிடைக்கும். அதாவது, மூன்று மூலங்களும் சமமானவை. இவை நிலைமாறு பருமன் V_c-க்குச் சமம் ; இதனைப் பயன்படுத்தி நிலைமாறு மாறிலிகளை வான்டர் வால்ஸின் மாறிலிகளுடன் கீழ்க்கண்டபடி தொடர்புபடுத்தலாம்:

வரம்பு நிலையில் பருமன் V என்பது நிலைமாறு பருமன் V_c-க்குச் சமம்.

$$V = V_c$$

அல்லது $$V - V_c = 0$$

அல்லது $$(V - V_c)^3 = 0$$

அல்லது $$V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2V - V_c^3 = 0 \qquad \text{(i)}$$

இந்தச் சமன்பாடு வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாட்டை ஒத்தது.

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)V^2 + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$

வெப்பநிலை (T) நிலைமாறு வெப்பநிலையாகவும் (T_c), அழுத்தம் (P) நிலைமாறு அழுத்தமாகவும் (P_c) இருப்பின்

$$V^3 - \left(\frac{RT_c}{P_c} + b\right)V^2 + \frac{aV}{P_c} - \frac{ab}{P_c} = 0 \qquad \text{(ii)}$$

சமன்பாடுகள் (i), (ii)-ல் உள்ள V^3, $V^2.V$ ஆகியவற்றின் குணகங்களைச் சமமாக்கினால், கிடைப்பது

$$3V_c = b + \frac{RTc}{T_c} \qquad \text{(iii)}$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \qquad \text{(iv)}$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \qquad \text{(v)}$$

சமன்பாடு (v)ஐ (iv)-ஆல் வகுப்பின்

$$\frac{V_c^3}{3V_c^2} = \frac{ab}{P_c} \times \frac{P_c}{a}$$

$$\therefore \frac{V_c}{3} = b$$

அல்லது $$V_c = 3b$$

V_c-யின் மதிப்பைச் சமன்பாடு (iv)-ல் பிரதியிட்டால்

$$3(3b)^2 = \frac{a}{P_c}$$

$$27b^2 = \frac{a}{P_c}$$

அல்லது $$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

V_c, P_c இரண்டின் மதிப்பைச் சமன்பாடு (iii)-ல் பிரதியிட்டால்

$$3(3b) = \frac{b + RT_c \times 27b^2}{a}$$

$$9b = \frac{b + RT_c \times 27b^2}{a}$$

$$3b = \frac{RT_c \times 27b^2}{a}$$

$$RT_c \times 27b^2 = 8ab$$

$$T_c = \frac{8ab}{27Rb^2}$$

$$= \frac{8a}{27Rb}$$

எனவே,

$$V_c = 3b$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

1·21. வாயுக்களை நீர்மமாக்கல் (Liquefaction of Gases)

குறைந்த நிலைமாறு வெப்பநிலைகளைக் கொண்டுள்ள வாயுக்களை நீர்மமாக்கக் கீழ்க்கண்ட நெறிகளைக் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

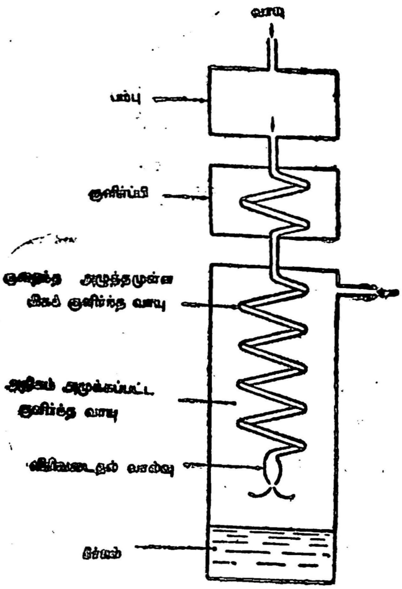
(அ) நீர்மமாக மாற்றப்படுவதற்குமுன் வாயு அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலைக்குக் கீழ்க் குளிர்ந்து இருக்க வேண்டும்.

(ஆ) நீர்மமாதல் ஏற்படும் அளவுக்கு அழுத்தம் அதிகமாக இருக்க வேண்டும்.

(இ) வாயு விரிவடைதலில் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நிலவும் கவர்ச்சி விசையைக் கடக்க ஆற்றல் செலவிடப்படுகிறது, இதனால், அழுக்கப்பட்ட வாயு விரிவடையும்போது வெப்பநிலை குறைகிறது. எனவே, அழுத்தம் மிகுந்த வாயுவை விரிவடைய அனுமதிக்க வேண்டும்.

வாயுக்களை நீர்மமாக்கும் இன்றைய முறைகள் ஜூல்-தாம்சன் விளைவைப் (Joule-Thomson effect) பயன்படுத்துகின்றன. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைக்குக் கீழ் உள்ள அழுத்தம் மிகுந்த ஒரு வாயு ஒரு கூர்முனைக் குழாய் வழியாகக் குறைந்த அழுத்தம் உள்ள பகுதியில் விரிவடையும்போது குளிர்கிறது. இந்தக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை 'திருப்பு வெப்பநிலை' (inversion temperature) எனப்படும். இது வாயுக்கு வாயு மாறும். ஹைடிரஜனின் 'திருப்பு வெப்பநிலை' ஏறத்தாழ —80°C. ஆனால், பெரும்பான்மையான வாயுக்களுக்கு இது அதிகமாக இருக்கும். பொதுவாக வாயுக்களை நீர்மமாக்க இரண்டு முக்கிய முறைகள் உள்ளன.

(1) ஹாம்ப்சன்-லிண்டி முறை (Hampson-Linde process): இதில் வாயு 200 வளி அழுத்தத்திற்கு அமுக்கப்பட்டு, குளிர வைக்கப்பட்டுக் குறைந்த அழுத்தம் உள்ள பகுதிக்குள் கூர்முனைக்



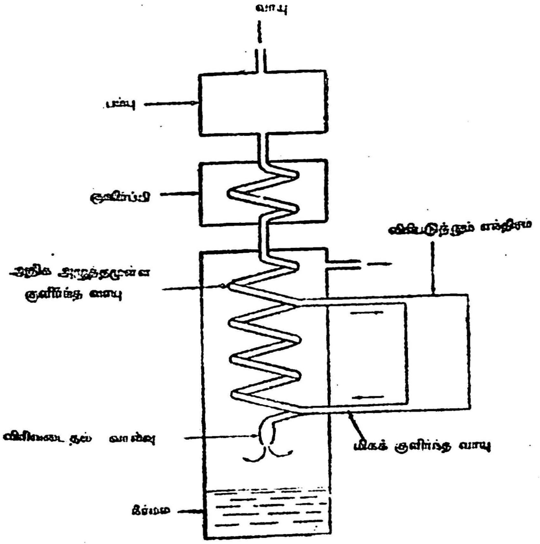
படம் 1·9.

ஹாம்ப்சன்-லிண்டி நீர்மமாக்கும் முறை.

குழாய் வழியாகப் படம் 1·9-ல் காட்டியபடி செலுத்தப்படுகிறது. இதனால் வாயு விரிவடைகிறது. ஜூல்-தாம்ஸன் விளைவுக்கு

உள்ளாக்கி குளிர்கிறது. விரிவடைந்த, குளிர்ந்த வாயு அடுத்து உள்ளே வரும் அழுத்தப்பட்ட வாயுவைக் குளிரவைக்கப் பயன் படுத்தப்படுகிறது இதன் காரணமாக இறுதியில் வெப்பநிலை நிலைமாறு வெப்பநிலையைவிடக் குறைகிறது. இப்பொழுது விரிதலால் நீர்மமாதல் நிகழ்கிறது.

(2) க்ளாடி முறை (Claude's method) : வாயுக்களை நீர்மமாக்கப் பயன்படும் மற்றொரு முறை க்ளாடி முறை (Claude's method). இது படம் 1·10-ல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் நன்றாக அழுக்கப்பட்ட வாயு குளிர்ப்பியால் குளிர வைக்கப்



படம் 1·10.

க்ளாடியின் நீர்மமாக்கும் முறை.

படுகிறது. அடுத்து, இந்த அமுக்கப்பட்ட குளிர்ந்த வாயுவின் ஒரு பகுதி இதனுடன் இணைக்கப்பட்ட 'விரிவு படுத்தும் எந்திரத்தை' (expansion engine) இயக்கப் பயன் படுத்தப்படுகிறது. இப்படி இயக்கத் தேவையான வெப்பம் வெளியில் இருந்து பெறப்படுவதில்லை. மாறாக வாயுவிலிருந்தே பெறப்படுகிறது. இதனால், இன்னும் வெப்பத்தை இழந்து வாயு மேலும் குளிர்கிறது. அடுத்து இது கூர்முனைக் குழாயின் வழியாக விரிவடையும்போது ஜூல்-தாம்ஸன் விளைவுக்கு உள்ளாகி மிக அதிகமாகக் குளிர்கிறது. இந்தக் குளிர்ந்த வாயு

மேல் நோக்கி எழும்போது குழாயின் வழியாக உள்ளே வரும் வாயுவைக் குளிர்விக்கிறது. இப்படி குளிர்ந்த வாயுவால் மிகக் குளிர்விக்கப்பட்ட வாயு கூர்முனைக்குழாய் வழியாக விரிவடைந்து குளிர் அடைவதால் அதன் வெப்பநிலை அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலையைவிடக் குறைகிறது. இதனால், நீர்மமாகிறது.

வினாக்கள்

1. வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கை பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக. இயக்கக் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு பாயில் விதி, கிரஹாம் விதி, அவோகேட்ரோ கற்பிதக் கொள்கை ஆகியவற்றை வருவிக்க.

[சென்னை பல்கலைக் கழகம், ஏப்ரல் '61 & ஏப்ரல் '63]

2. கிர்ஹாமின் விரவல் விதிபற்றிக் குறிப்பு வரைக.

[சென்னை பல்கலைக் கழகம், செப்டம்பர் '61]

3. நல்லியல் வாயு சமன்பாடு என்ன? அதன் குறைபாடுகள் என்ன? குறைபாடுகள் எப்படி அதன் திருந்திய சமன்பாட்டில் நீக்கப்படுகின்றன?

[சென்னை பல்கலைக் கழகம், செப்டம்பர் '63]

4. ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு மாறிலிகளை வரையறுக்க. காற்றினை நீர்மமாக்கும் முறையில் உள்ள கொள்கைகளை விவரிக்க. [செ. ப., செப்டம்பர் '64]

5. கிரஹாமின் விதியைக் கூறி, அதன் பயன்பாடுகளை விவரிக்க

[செ. ப., செப்டம்பர் '65]

6. வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாட்டைப் பற்றி விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '65]

7. ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு நிலை என்பது என்ன? காற்று, ஹைடிரஜன் ஆகிய இரண்டையும் நீர்மமாக்கும் முறையில் உள்ள கொள்கைகளைத் தருக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '66]

8. இயக்கக்கொள்கையில் முக்கியமான முற்கோள்களைக்கூறுக. இயக்கக் கொள்கை அவோகேட்ரோ ஊகத்தை வருவிப்

பதிலும், வாயுக்களைக் குளிரவைத்து நீர்மமாக்குதலிலும் எப்படிப் பயன்படுகிறது?

[செ. ப., ஏப்ரல் '67]

9. கிரஹாமின் விரவல் விதியைக் கூறுக. இந்த விதி மூலக்கூறு எடையைத் தீர்மானிக்க எப்படிப் பயன்படுகிறது என்பதை விவரிக்க. [செ ப., ஏப்ரல்' 67]

10. டால்டனின் பகுதி அழுத்தங்கள் விதியைக் கூறுக. இந்த விதியின் குறைகளையும் பயன்பாடுகளையும் எழுதுக.

[செ. ப., செப்டம்பர் ' 67]

11. வாயுக்களின் பொது சமன்பாட்டைக் கூறுக. இது ஏன் இயல்பு வாயுக்களுக்குப் பொருந்துவது இல்லை என்பதை விளக்குக.

[செ. ப., செப்டம்பர்'67]

12. கீழ்க்கண்டவைபற்றிக் குறிப்பு வரைந்து அவைகளின் பயன்பாடுகளை எழுதுக:

(அ) நல்லியல் வாயு சமன்பாடு.

(ஆ) அவோகேட்ரோவின் கற்பிதக் கொள்கை.

[செ. ப., ஏப்ரல் '67]

13. ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு மாறிலிகள் (critical constants) பற்றி ஒரு கட்டுரையைச் சுருக்கமாக வரைக.

[செ. ப., ஏப்ரல்' 68]

14. (அ) வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாட்டைக் கூறி, அதில் உள்ள கருத்துகளை எழுதுக.

(ஆ) வாயுக்களை நீர்மமாக்கும் ஏதாவது ஒரு முறையில் உள்ள கொள்கைகளைக் கூறுக.

[செ. ப., செப்டம்பர் '68]

15. வான்டர் வால்ஸின் நிலை சமன்பாட்டைக் கூறி விளக்குக. வாயுக்களை நீர்மமாக்குவதில் உள்ள நிலைமாறு வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றின் முக்கியத்துவத்தை விளக்குக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '69]

16. கிரஹாமின் விரவல் விதி பற்றி ஒரு கட்டுரை சுருக்கமாக வரைக.

[செ. ப, செப்டம்பர் '69]

2. நீர்மங்கள்

(Liquids)

2·1. நீர்மங்களின் பொதுப் பண்புகள் (General Characteristics of Liquids)

பொருளின் மூன்று நிலைகளில் ஒன்று நீர்ம நிலை. இந்த நிலையில் இருக்கும் பொருள்கள் (liquids) எனப்படும். நீர்மங்கள் திட்டமான பருமன் உடையன. இவைகளின் பருமன் கலனின் கொள்ளளவைப் பொறுத்தன்று. வாயுக்களுடன் ஒப்பிடில் நீர்மங்கள் அமுக்கக் கூடியவை (incompressible) அல்ல. சாதாரண நிலையில் நீர்மங்களின் அடர்த்தி வாயுக்களின் அடர்த்தியைவிடக் குறிப்பிடத்தக்க வகையில் மிகுதியாக இருக்கும். இந்த மிகுந்த அடர்த்தி வாயுக்களில் இருப்பதை விட நீர்மங்களில் மூலக்கூறுகள் நெருக்கத்தில் இருக்கின்றன என்பதைக் காட்டுகிறது, எனவே, நீர்மங்களில் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே உள்ள கவர்ச்சி மிகுதி என்பது புலனாகும்.

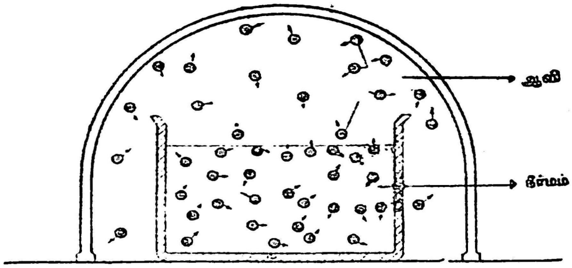
2·2 ஆவி அழுத்தம் (Vapour Pressure)

நீர்மங்களின் முக்கியமான பண்புகளில் ஒன்று ஆவி அழுத்தம்.

ஒரு நீர்மம் உள்ள ஒரு முகவையை ஒரு கண்ணாடிக் கலனால் மூடி ஒரு குறிப்பிட்ட மாறாத வெப்பநிலையில் வைத்துக் காப்பின் நீர்மத்தின் பரப்பில் உள்ள சில மூலக்கூறுகள் விடுபட்டு மேலுள்ள வெளியை(space) அடையும். இது ஆவியாதல் எனப் படும். ஆவியில் உள்ள சில மூலக்கூறுகள் நீர்மத்தின் பரப்பிற்குத் திரும்பும். இது சுருக்கு வினை (condensation) எனப்படும்.

துவக்கத்தில் ஆவியாகும் விகிதம் மிகுதியாகவும் நீர்மமாகும் (சுருக்கு வினை) விகிதம் குறைவாகவும் இருக்கும். நேரம் ஆக ஆக ஆவியாதலின் விகிதம் குறைந்து நீர்மமாதலின் விகிதம் மிகுந்து இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று சமமாகும். இப்பொழுது அமைப்பு சமநிலையில் இருக்கும். இந்நிலையில் ஆவி பூரித நிலை

எய்தி இருக்கும். இந்த ஆவியால் ஏற்படும் அழுத்தம் ஆவி அழுத்தம் எனப்படும்.

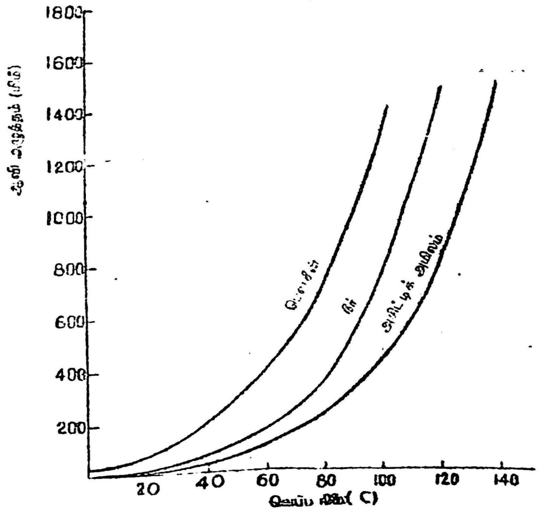


படம் 2·1.

மூடிய கலனில் ஆவியாதல்

'ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் என்பது அந்த வெப்பநிலையில் அந்த நீர்மத்துடன் சமநிலையில் இருக்கும் ஆவியின் அழுத்தம் ஆகும்.'

(ஆ) ஆவி அழுத்தமும் வெப்பநிலையும்(Vapour pressure and temperature): ஒரு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் அந்த நீர்மத்தின்



படம் 2·2.

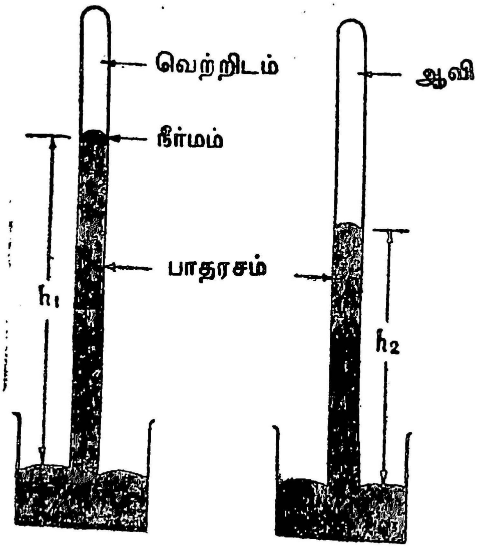
வெப்பநிலையால் ஆவியழுத்தம் வேறுபடல்

அளவைப் பொறுத்தது அன்று. ஆனால், அது நீர்மத்தின் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது. வெப்பநிலை உயர்ந்தால் ஆவி அழுத்தம்

அதிகமாகும். இதனைப் படம் 2·2 காட்டுகிறது. இதில் பல்வேறு பட்ட நீர்மங்களின் ஆவி அழுத்தங்கள் வெப்பநிலைகளுக்கு எதிராக வரையப்பட்டுள்ளன.

(ஆ) ஆவி அழுத்தத்தை அளத்தல் (Measurement of vapour Pressure) : ஒரு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தத்தைப் பல முறைகளில் அளக்கலாம். அவைகளில் மிகவும் எளியமுறை கீழ்க் காண்பதாகும்:

ஒரு பாரமானிக் குழாயில் பாதரசத்தின் மீதுள்ள வெற்றிடத்தில் சிறுதளவு நீர்மத்தை இட வேண்டும். அடுத்து விரும்பிய வெப்பநிலைக்குப் ($T_1°C$) பாதரசத்தைச் சூடாக்க வேண்டும். நீர்மம் ஆவியாகும். ஆவியின் அழுத்தத்தால் பாரமானியில் பாதரச மட்டம் குறையும். ஏற்படும் இந்தப் பாதரச மட்டத் தாழ்வு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் ஆகும்.



படம் 2·3.
ஆவியழுத்தத்தை அளத்தல்.

$T_1°C$ வெப்பநிலையில் நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் $h_1 - h_2$ மி.மீ. ஆகும்.

2·3. கரைசல்கள் (Solutions)

நீரில் சிறிது சர்க்கரையைச் சேர்த்தால் அது சிறிது சிறிதாக மறைகிறது. இது கரைதல் எனப்படும். கரைதலால் கிடைப்பது கரைசல் (solution) எனப்படும். கரைசலில் சர்க்கரை துகள்களைக் காண இயலாது. கரைசல் ஒருபடித்தானதாக (homogeneous) இருக்கும். எனினும், கரைசலுக்குச் சர்க்கரையின் இனிப்புச்சுவை உண்டு. எனவே, கரைசல் என்பது ஒருபடித்தான கலவை (homogeneous mixture) எனலாம். இதனைக் கீழ்க்கண்டபடி வரையறுக்கலாம்.

'இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பொருள்கள், ஒன்றில் மற்றொன்று ஒருபடித்தானதாகச் சிதறி இருப்பது கரைசல்.'

(அ) கரைசலின் பகுதிப் பொருள்கள் (Components of solution) : கரைசலில் உள்ள மிகுதியான பகுதிப்பொருள் கரைப்பான் (solvent) எனப்படும். கரைசலில் உள்ள குறைவான பகுதிப் பொருள் கரைபொருள் (solute) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டு : சர்க்கரை கரைசல். இதில் நீரின் அளவு மிகுதி; சர்க்கரையின் அளவு குறைவு. எனவே, இதில் நீர் கரைப்பான் ; சர்க்கரை கரைபொருள்.

(ஆ) கரைசலின் வகைகள் (Types of solutions) : கரைசல்களில் கீழ்க்காணும் வகைகள் இயலும்.

(i) வாயுவில் வாயு கரைசல்
(ii) நீர்மத்தில் வாயு கரைசல்
(iii) திண்மத்தில் வாயு கரைசல்
(iv) வாயுவில் நீர்மக் கரைசல்
(v) நீர்மத்தில் நீர்மக் கரைசல்
(vi) திண்மத்தில் நீர்மக் கரைசல்
(vii) வாயுவில் திண்மக் கரைசல்
(viii) நீர்மத்தில் திண்மக் கரைசல்
(ix) திண்மத்தில் திண்மக் கரைசல்.

2·4. நீர்மங்களில் வாயுக்களின் கரைசல்கள் (Solution of Gases in Liquids)

வாயுக்கள் நீர்மங்களில் கரைகின்றன. இதனால், கிடைக்கும் கரைசல்கள் 'நீர்மங்களில் வாயுக்களின் கரைசல்கள்' எனப் படும். எடுத்துக்காட்டு: ஆக்ஸிஜன் கரைந்த நீர் (oxygen in water). ஒரு நீர்மத்தில் கரையும் ஒரு வாயுவின் கரைதிறன் அழுத்தம், வெப்பநிலை, வாயுவின் தன்மை, நீர்மத்தின் தன்மை ஆகியவற்றைப் பொறுத்திருக்கும்.

ஹைட்ரஜன், நைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்கள் நீரில் சிறிதளவு கரைகின்றன. ஆனால்,ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, அம்மோனியா போன்ற வாயுக்கள் நீரில் பேரளவு கரைகின்றன. இதற்குக் காரணம் பின்கண்டவைகள் நீருடன் வினைபுரிதல் ஆகும்.

2·5. ஹென்றியின் விதி (Henry's Law)

வில்லியம் ஹென்றி (William Henry) என்பவர் 1803-ல் நீர்மங்களில் கரையும் வாயுக்களின் கரைதிறனில் அழுத்தத்தால் ஏற்படும் விளைவுகளைப் பற்றி ஆராய்ந்தார். கிடைத்த முடிவு களைத் தொகுத்து ஒரு விதியாகத் தந்தார். இது ஹென்றியின் விதி எனப்படும்.

(அ) ஹென்றி விதியின் வாசகம் (Statement of Henry's law): 'மாருத வெப்பநிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள நீர்மத்தில் கரையும் ஒரு வாயுவின் அளவும் வாயுவின் அழுத்தமும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.' இது ஹென்றி யின் விதி. இந்த விதியைக் கணித வடிவில் எழுதின்

$$m \propto p$$

விகித மாறிலி kயைப் பயன்படுத்தி விகிதத்தைச் சமனாக்கின்

$$m = kp \qquad [2.1]$$

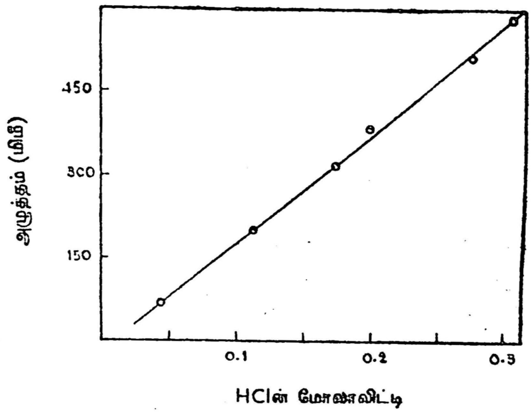
இதில்,

$m =$ குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள நீர்மத்தில் கரைந்துள்ள வாயுவின் பொருண்மை

$p =$ வாயுவின் அழுத்தம்

$k =$ விகித மாறிலி.

(ஆ) வரைபடம் (Graph): ஒரு வாயு $m = kp$ என்ற சமன்பாட்டிற்குக் (2·1) கட்டுப்படுமாயின், அதன் கரைதிறனை (solubility) அதன் அழுத்தத்திற்கு எதிராகக் குறிப்பின் ஒரு நேர்கோடு கிடைக்க வேண்டும். இதனைப் படம் 2·4 காட்டுகிறது. இதில் பென்சீனில் ஹைடிரஜன் குளோரைடின் கரைதிறன் முடிவுகள் குறிக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 2·4.
30°C பென்சீனில் HCl-ன் கரைதிறன்.

(இ) ஹென்றி விதியின் குறைபாடு (Limitation of Henry's law): ஹென்றி விதி குறைந்த கரைதிறன் உடைய பெரும்பான்மை வாயுக்களுக்குப் பொருந்துகிறது. ஆனால், கரைப்பானுடன் வினை புரியும் வாயுக்களுக்கு இது பொருந்துவது இல்லை. எடுத்துக்காட்டு: ஹைடிரஜன் குளோரைடு, அம்மோனியா போன்ற வாயுக்கள். இவைகளில் ஹைடிரஜன் குளோரைடு நீரில் கீழ்க்கண்டபடி அயனிகளாகப் பிரிகிறது.

$$HCl \rightleftharpoons H^{+} + Cl^{-}$$

இதுபோல் அம்மோனியா நீருடன் கீழ்க்கண்டபடி வினை புரிகிறது.

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH$$

இதனால், இவைகளின் கரைதிறன் மிகுதியாக உள்ளது. இவைகளின் கரைதிறனுக்கும் அழுத்தத்திற்கும் இடையில் உள்ள தொடர்பு சீராக இருப்பதில்லை.

2·6 நீர்மத்தில் நீர்மக் கரைசல்கள் (Solutions of Liquids in Liquids)

ஒரு நீர்மம் மற்றொரு நீர்மத்தில் கரையலாம் அல்லது கரையாமலும் இருக்கலாம். எனவே, ஒரு நீர்மத்தில் மற்றொரு நீர்மத்தின் கரைதிறனை அடிப்படையாக வைத்து நீர்ம இணைகளைக் (liquid pairs) கீழ்க்கண்ட மூன்று பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம்.

(1) முழுதும் கலக்கும் (completely miscible) நீர்மங்கள்

(2) பகுதி கலக்கும் (partially miscible) நீர்மங்கள்

(3) கலவா (immiscible) நீர்மங்கள்.

2·7. நீர்ம அமைப்புகளின் கலப்பு (Miscibility of Liquid Systems)

(அ) ரவுல்ட் விதி (Raoult's law) ; ஆவி அழுத்தம் கரைசல்களின் அடிப்படைப் பண்புகளில் ஒன்று. இதில் கரைசலின் செறிவால் (concentration) ஏற்படும் விளைவுகளை ரவுல்ட் விதி கூறுகிறது. இவ்விதி கீழ்க்காண்பதாகும் :

'கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் (component) ஆவி அழுத்தமும், அதன் மோல் பின்னமும் (mole fraction) ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் அமையும்.' இந்த விதியைக் கணித வடிவில் தந்தால்

$$p \propto x_1$$

இதில் p = ஆவி அழுத்தம்

x_1 = மோல் பின்னம்

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் ஆவி அழுத்தம் p என்க ; அந்தப் பகுதிப் பொருளின் மோல் பின்னம் x_1 என்க. அந்த வெப்பநிலையில் அது தனித்துத் தூய நிலையில் இருப்பின் இருக்கக்கூடிய அதன் ஆவி அழுத்தம் p_0 என்க.

$$p = p_0 x_1$$

ரவுல்ட் விதிப்படி Bயில் Aயின் கரைசலுக்கு

$$pA = \frac{nA}{nA + nB} p_0 A = xA\, p_0 A$$

$$pB = \frac{nB}{nA + nB}\, p_0B = xB\, p_0B$$

இதில்,

pA = கரைசலில் உள்ள பகுதிப்பொருள் Aயின் பகுதி அழுத்தம்

p_0A = தூய Aயின் ஆவி அழுத்தம்

pB = கரைசலில் உள்ள பகுதிப் பொருள் Bயின் பகுதி அழுத்தம்

p_0B = தூய Bயின் பகுதி அழுத்தம்

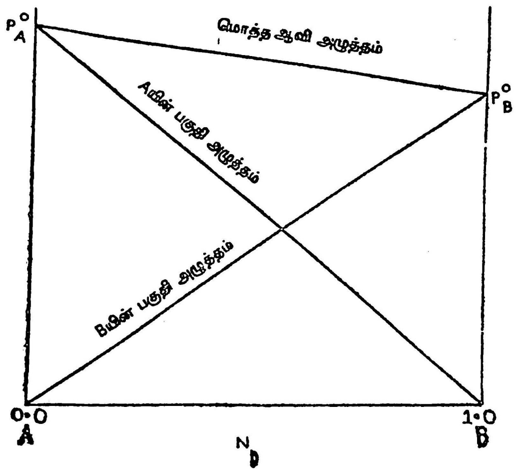
nA = கரைசலில் Aயின் மோல்களின் எண்ணிக்கை

nB = கரைசலில் Bயின் மோல்களின் எண்ணிக்கை

xA = Aயின் மோல் பின்னம்

xB = Bயின் மோல் பின்னம்.

(ஆ) நல்லியல் கரைசல்கள் (Ideal solutions) : ரவுல்ட் விதிக்குக் கட்டுப்படும் கரைசல்கள் நல்லியல் கரைசல்கள் எனப் படும். இந்த நல்லியல் கரைசல்களுடன் இன்னும் அதிகக் கரைப்பானைச் சேர்ப்பின் வெப்பம் ஏற்கப்படுவதோ அல்லது வெப்பம் வெளியிடப்படுவதோ இல்லை.

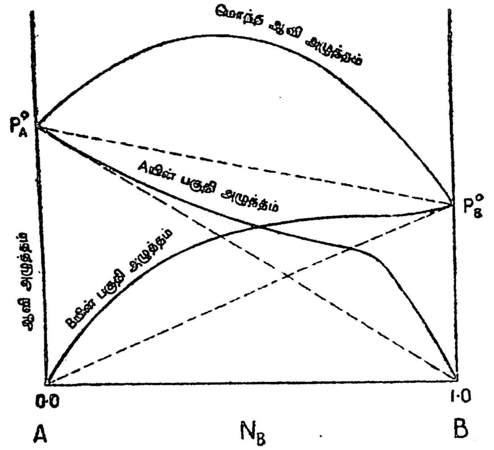


படம் 2·5.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் நல்லியல் கரைசல்களின் ஆவி அழுத்தத் தொடர்புகள் படம் 2·5-ல் காட்டப்பட்டுள்ளன.

நல்லியல் கரைசலில் ஒரு பொருளின் நடப்பு மற்றொரு பொருள் இருப்பதால் பாதிக்கப்படுவது இல்லை. எனவே, கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் *A*யின் ஆவி அழுத்தம், *B*யின் ஆவி அழுத்தம் ஆகிய இரண்டின் கூட்டுத் தொகையாகும் *A*யும் *B*யும் ஒத்தப் பொருள்களாயின் நல்லியல் கரைசல்கள் கிடைக்கும். எடுத்துக்காட்டு : பென்சீன்-டொலூயின் கரைசல் (benzene-toluene solution).

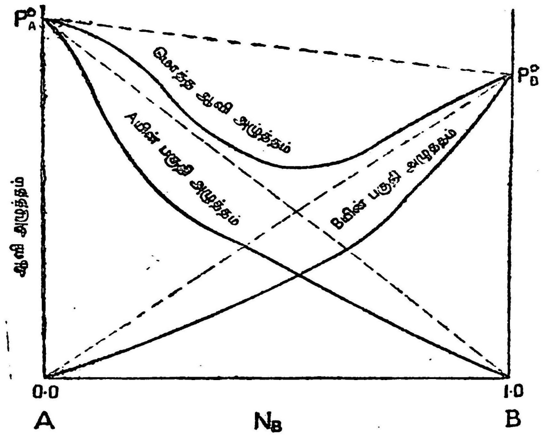
(இ) ரவுல்ட் விதியிலிருந்து நேர் விலக்கங்கள் (Positive deviations from Raoult's law) : சில கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து நேர் விலக்கம் அடைகின்றன. இவ்வகைக் கரைசல்களின் ஆவி அழுத்தம் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து எதிர் பார்க்கப்படும் ஆவி அழுத்தத்தைவிட அதிகமாக இருக்கும்.



படம் 2·6.

இந்த நேர் விலக்கம் குறிப்பிடத்தக்க அளவினதாயின் கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் தூய பொருள்கள் ஒவ்வொன்றின் ஆவி அழுத்தத்தைவிட அதிகமாக இருக்கும். இதனைப் படம் 2·6 காட்டுகிறது இந்தப் படத்தில் உள்ள புள்ளிக் கோடுகள் ரவுல்ட் விதி சுட்டும் நல்லியல் நடப்பைக் குறிக்கின்றன. இப்படி நேர் விலக்கம் அடையும் கரைசல்களுக்கு எடுத்துக்காட்டு அசிடோன்-கார்பன்-டை-சல்பைடு கரைசல் (acetone-carbon disulphide solution).

(ஈ) ரவுல்ட் விதியிலிருந்து எதிர் விலக்கங்கள் (Negative deviations from Raoult's law) : சில கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து எதிர் விலக்கம் அடைகின்றன. இவ்வகைக் கரைசல்களின் ஆவி அழுத்தம் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட ஆவி அழுத்தத்தைவிட குறைவாக இருக்கும். இந்த எதிர் விலக்கம் குறிப்பிடத்தக்க அளவினதாயின் கரைசலின் ஆவி அழுத்தம், தூய பகுதிப் பொருள் ஒவ்வொன்றின் ஆவி அழுத்தத்தைவிட குறைவாக இருக்கும். இதனைப் படம் 2·7 காட்டு-



படம் 2·7.

கிறது. இவ்வகைக் கரைசல்களுக்கு எடுத்துக்காட்டு அசிடோன்-குளோரோஃபார்ம் கரைசல் (acetone-chloroform solution).

2·8. இரண்டு நீர்மங்களின் கரைசல்களைக் காய்ச்சி வடித்தல் (Distillation of Mixtures of Two Liquids)

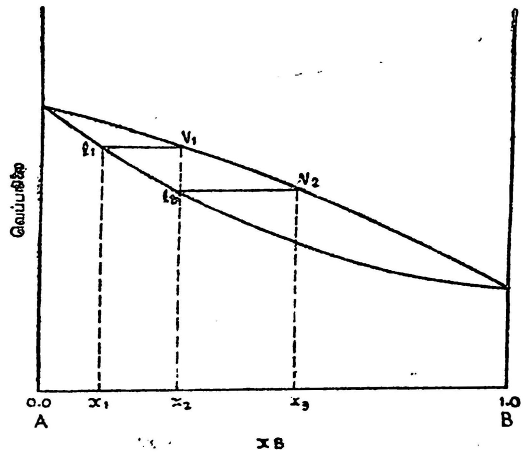
மாறாத அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடிக்கப்படும் இரண்டு நீர்மங்களின் கரைசல்களைக் கீழ்க்காணும் மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். இவைகளின் பின்னது இரண்டும் (வகை 2 ; வகை 3) 'மாறாக் கொதி கலவை' எனப்படும்.

(1) தூய பகுதிப் பொருள்களின் கொதி நிலைகளுக்கு இடையில் இருக்கும் கொதிநிலைகளைக் கொண்ட கரைசல்கள்.

(2) தூய பகுதிப் பொருள்கள் ஒவ்வொன்றின் கொதி நிலையைவிட மிக அதிக கொதிநிலைகளைக் கொண்ட கரைசல்கள்

(3) தூய பகுதிப்பொருள்கள் ஒவ்வொன்றின் கொதிநிலையை விட மிகக் குறைந்த கொதிநிலைகளைக் கொண்ட கரைசல்கள்.

(அ) வகை 1-ன் படம் (Type 1 diagram) : முதல் வகைக் கரைசல்களின் கொதிநிலை விளக்கப்படம் 2·8-ல் காட்டப் பட்டுள்ளது. இதில் கீழ் வளைகோடு (curve) ஒரு குறிப்பிட்ட.



படம் 2·8.

அழுத்தத்தில் *A*, *B* ஆகிய இரண்டு நீர்மங்கள் வெவ்வேறு விகிதங்களில் கலந்த பல கலவைகளின் கொதிநிலைகளைக் குறிக் கிறது. மேல் வளைகோடு கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்கும் ஆவியின் இயைபைக் (composition) குறிக்கிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட *B*யின் மோல் பின்னம் உள்ள கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்கும் ஆவியின் இயைபினைக் காணக் கொதிநிலை வளைகோட்டில் உள்ள தொடர்பான புள்ளியிலிருந்து ஆவி இயைபு வளைகோட்டுக்கு ஒரு படுக்கைக்கோடு வரைய வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, இயைபு x_1 உள்ள கரைசல் வெப்பப் படுத்தப்பட்டால் அது l_1-க்குத் தொடர்பான வெப்பநிலையில் கொதிக்கும். இதனால், முதலில் வெளிவரும் ஆவி (V_1-ன்) இயைபு x_2 ஆகும். ஆவி V_1ஐ நீர்மமாகும்வரை குளிர வைத்து

கொதிக்க வைத்தால் வெளிவரும் ஆவி (V_2)-ன் இயைபு x_3 ஆகும். இதில் ஆவி (V_1)-ல் இருந்ததைவிட Bயின் அளவு அதிகம் இருக்கும்.

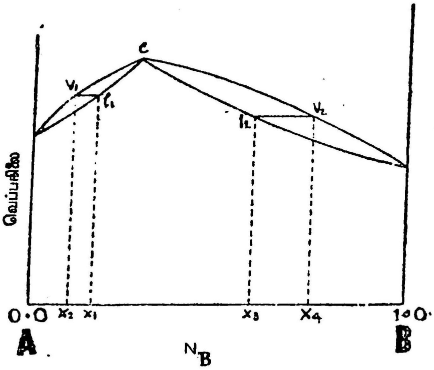
மேற்கண்டபடி ஒரு நீர்மக் கலவையைக் (A, B கலவை) காய்ச்சி வடித்துக் கிடைக்கும் ஆவியைக் குளிரவைத்து மீண்டும் காய்ச்சி வடித்துக் கொண்டே இருந்தால் கலவையில் உள்ள இரண்டு பகுதிப்பொருள்களில்,

(i) எளிதில் ஆவியாகும் பகுதிப் பொருளின் அளவு (B) குறைந்துகொண்டே வரும். இதனால், வடி திரவத்தில் (distillate) இதன் அளவு (B) மிகுந்துகொண்டே செல்லும். இறுதியில் வடிதிரவம் தூய Bயாக இருக்கும்.

(ii) எளிதில் ஆவியாகாத பகுதிப் பொருளின் அளவு (B) கலவையில் மிகுந்துகொண்டே வரும். இதனால் வடிதிரவத்தில் அதன் அளவு (A) குறைந்துகொண்டே சென்று இறுதியில் இல்லாமல் போகும். வடித்தல் நிகழும் குடுவையில் (distilling flask) தங்கும் எச்சம் (residue) தூய Aஆக இருக்கும்.

முதல் வகைக் கரைசல்களைக் காய்ச்சி வடித்தலையும், வடிதிரவத்தை மீண்டும் காய்ச்சி வடித்தலையும் தொடர்ந்து நிகழ்த்தலால் மேற்கண்டபடி தூய பகுதிப் பொருள் ஒன்றை (B) வடிதிரவமாகவும், மற்றொரு தூய பகுதிப் பொருளை (A) எச்சமாகவும் பிரிக்கலாம்.

(ஆ) மாறுக் கொதி கலவை (Constant boiling mixture)— (1) வகை 2-ன் படம் (Type 2 diagram) : இரண்டாவது வகைக் கரைசல்களின் கொதிநிலை விளக்கப்படம் படம் 2·9-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 2·9.

இயைபு x_1 உடைய நீர்மக் கலவை காய்ச்சி வடிக்கப்படின் துவக்கத்தில் வெளிவரும் ஆவி (V_1)-ன் இயைபு x_2 ஆகும். இதில் இயைபு x_1 உடைய நீர்க்கலவையில் இருப்பதைவிட B-யின் அளவு குறைவாக இருக்கும். இப்படி கலவையைக் காய்ச்சி வடித்தலையும், ஆவியைக் குளிர வைத்துக் கிடைக்கும் வடிதிர வத்தைக் காய்ச்சி வடித்தலையும் தொடர்ந்து நிகழ்த்தின் வடிதிர வத்தில் A-யின் அளவு மிகுந்து கொண்டே செல்லும். இறுதியில் தூய A கிடைக்கும். இதனால், குடுவையில் கிடைக்கும் நீர்மம் இயைபு C உடையதாக இருக்கும் வரை கொதிநிலை உயரும். இந்தக் கொதிநிலையில் நீர்மம், ஆவி ஆகிய இரண்டின் இயைபும் சமமாக இருக்கும். இதனால், இந்த வெப்பநிலையில் அனைத்து நீர்மமும் கொதித்து ஆவியாகும்; இப்படி கொதிநிலை, இயைபு ஆகிய இரண்டிலும் சிறிதும் மாற்றம் இல்லாமல் காய்ச்சின் வடியும் கரைசல் 'மாறாக் கொதி கலவை' (azeotropic mixture) எனப்படும்.

இந்தக் கலவையைத் தொடர்ந்து காய்ச்சி வடிப்பின் தூய A-யும், இயைபு C உடைய கலவையும் கிடைக்கின்றன என்ப தைக் கண்டோம். இதுபோல் இயைபு x_3 உடைய நீர்மத்தைக் காய்ச்சி வடிவத்தால் துவக்கத்தில் வெளிவரும் ஆவி (V_2)-ன் இயைபு x_4 ஆகும். தொடர்ந்து காய்ச்சி வடித்தால் இயைபு C உடைய 'கொதிநிலை மாறாக் கலவை' கிடைக்கும்வரை கொதி நிலை உயரும். இப்படி ஆவி (V_2)-வைக் குளிரவைத்தல், நீர்மத்தைக் காய்ச்சி வடித்தல் ஆகியவைகளைத் தொடர்ந்து நிகழ்த்தின் தூய B-யும், இயைபு C உடைய கலவையும் கிடைக் கின்றன.

இரண்டாவது வகைக் கரைசல்களை இப்படி பகுத்து வடித்தல் மூலம் இரண்டு தூய பகுதிப் பொருள்களைப் பெற முடியாது. இதற்கு மாறாகத் தூய A-யையும், மாறாக் கொதி கலவை யையும் அல்லது தூய B-யையும், மாறாக் கொதி கலவையையும் தான் பெற முடியும்.

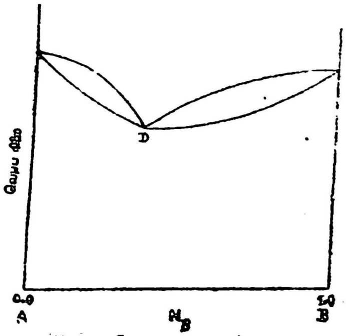
எடுத்துக்காட்டு : ஹைடிரஜன் குளோரைடு-நீர்.

(2) வகை 3-ன் படம் (Type 3 diagram): மூன்றாவது வகைக் கரைசல்களின் கொதிநிலை விளக்கப்படம் 2·10-ல் காட்டப் பட்டுள்ளது.

இவ்வகைக் கரைசல்களில் நடப்புக் கிட்டத்தட்ட இரண்டாவது வகைக் கரைசல்களின் நடப்பை ஒத்திருக்கும். இவ்வகைக் கரைசல்களைத் தூய பகுதிப் பொருள்களாக முழுதும் பிரிக்க முடியாது. மாறாகத் தூய *A*யையும், மாறாக் கொதி கலவையையும் (இயைபு *D*) அல்லது *B*யையும் மாறாக் கொதி கலவையையும்தான் பெற முடியும்.

எடுத்துக்காட்டு :

எத்தில் ஆல்கஹால்-நீர்.



படம் 2·1.

2·9. மாறாக் கொதி கலவைகளைச் சிதைத்தல் (Breaking up of Azeotropic Mixtures)

மாறாக் கொதி கலவையில் உள்ள இரண்டு பகுதிப் பொருள்களையும் காய்ச்சி வடித்தலால் பிரித்தல் இயலாது. மாறாக, வேறு சில முறைகளால் பிரித்தல் இயலும். இப்படி ஒரு மாறாக் கொதி கலவையில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களைத் தனித்தனியே பிரித்தல் 'மாறாக் கொதி கலவையைச் சிதைத்தல்' எனப்படும். இது கீழ்க் காணும் முறைகளால் இயலும்:

(i) மூன்றாவது பொருள் ஒன்றைச் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தல் (Distillation with a third substance): மாறாக் கொதி கலவையில் இரண்டு பகுதிப் பொருள்கள் உள்ளன. இவைகளின் ஆவி அழுத்தங்களுக்கு இடையேயான விகிதத்தை (vapour pressure ratio) மாற்றும் திறன் உடைய மூன்றாவது பொருள் ஒன்றை மாறாக் கொதி கலவையுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிப்பின் கலவையில் உள்ள பகுதிப் பொருள்கள் பிரியும். எடுத்துக்காட்டாக, தனி ஆல்கஹால் தயாரித்தலைக் குறிப்பிடலாம்.

ஆல்கஹாலும் நீரும் கலந்த கலவையைக் காய்ச்சி வடிப்பினும் அவைகளை முற்றிலும் தூய நிலையில் பிரித்தல் இயலாது. மாறாக இரண்டும் கலந்த ஒரு 'மாறாக் கொதி கலவை' கிடைக்கும். இதனுடன் மூன்றாவது பொருளாகப் பென்சீனைச் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிப்பின் முதலில் 65°C வெப்பநிலையில் ஒரு வடி திரவம் (distillate) கிடைக்கும். இதன் இயைபு கீழ்க்கண்டதாகும்.

ஆல்கஹால் 18·5%
நீர் 7·4%
பென்சீன் 74·1%

அடுத்து 68°C வெப்பநிலையில் ஒரு வடி திரவம் கிடைக்கும். இதன் இயைபு கீழ்க்கண்டதாகும்.

ஆல்கஹால் 32·4%
பென்சீன் 67·6%

இறுதியில் 78·1°C வெப்பநிலையில் நீரற்ற தூய ஆல்கஹால் வடிதிரவமாகக் கிடைக்கும். இது தனி ஆல்கஹால்.

(ii) வேருக்கிப் பகுத்தல் (Fractional Extraction): மாருக் கொதி கலவையில் உள்ள பகுதிப் பொருள்கள் ஒவ்வொன்றும் வெவ்வேறு நீர்மங்களில் கரையும் இயல்புடையனவாக இருத்தல் கூடும். இதனால், அவைகளைத் தனித்தனியே பிரித்தல் சாலும். எடுத்துக்காட்டாக, பெட்ரோலியம் கலவைகளில் (petroleum mixtures) உள்ள பகுதிப் பொருள்களைப் பிரித்தலைக் குறிப்பிடலாம்.

பெட்ரோலியம் கலவையைக் காய்ச்சி வடிப்பினும் தூய பகுதிப் பொருள்கள் கிடைப்பதில்லை. மாருக 'மாருக் கொதி கலவை' கிடைக்கிறது. இதனை ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத கந்தக-டை-ஆக்ஸைடு நீர்மம், அனிலீன் (aniline) ஆகிய இரண்டுடன் சேர்த்துக் கலக்கின் ஒரு பகுதிப் பொருள் ஒரு நீர்மத்திலும் பிறிதொன்று மற்றொரு நீர்மத்திலும் கரைகின்றன. இதனால், பகுதிப் பொருள்கள் முற்றிலும் பிரிகின்றன; மாருக் கொதி கலவை சிதைகிறது.

(iii) வேதிய முறைகள் (Chemical Methods): மாருக் கொதி கலவையில் உள்ள இரண்டு பகுதிகளில் ஏதாவது ஒன்றுடன் வினைபுரியும் பொருள் ஒன்றைச் சேர்ப்பின் கலவைப் பகுதிப் பொருள்களாகச் சிதையும். எடுத்துக்காட்டாக, 'வடித்துப் பிரித்த சாராயத்தில்' (rectified spirit) உள்ள நீரை நீக்குதலைக் குறிப்பிடலாம்.

வடித்துப் பகுத்த சாராயத்தில் ஆல்கஹாலும், நீரும் உள்ளன. இதனுடன் கால்ஸியம் ஆக்ஸைடு சேர்ப்பின் அது நீருடன் மட்டும் வினை புரியும்.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

இதனால் நீர் நீங்கும்; இவ்வினையில் பங்கு பெறாத ஆல்கஹால் தனித்துக் கிடைக்கும்.

2·10. மாறுக் கொதி கலவையின் பயன்கள் (Uses of Azeotropic Mixtures)

மாறுக் கொதி கலவையின் பயன்களை விவரிப்பின் பெருகும். அவைகளில் கீழ்க்காண்பவைகள் குறிப்பிடத்தக்கன :

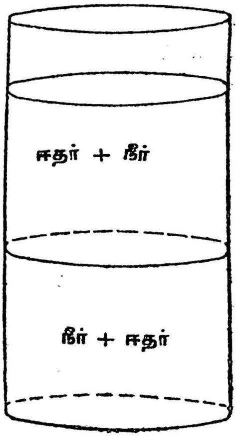
(i) திட்டத் திறன் உடைய (standard) ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தின் கரைசல் (நீரில்) தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

(ii) பொருள்களைத் தூய்மைப்படுத்தப் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டு: ஆல்கஹாலில் உள்ள நீரினை முற்றிலும் நீக்கித் தனி ஆல்கஹால் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

(iii) மாவுகளில் (powders) உள்ள ஈரத்தை நீக்கப் பயன்படுகிறது.

2·11. பங்கீட்டு விதி (Distribution Law)

பல நீர்ம இணைகள் (liquid pairs) ஒன்றில் ஒன்று சிறிதளவு கரையும் இயல்புடையன. பல இணைகள் கலவாத இயல்புடையன. எடுத்துக்காட்டு : ஈதரும் நீரும். இவை இரண்டையும் ஒன்றாகக் கலந்து சிறிது நேரம் வைத்திருந்தால் இரண்டு பாளங்கள் (layers) தோன்றும். இவைகளில் மேலுள்ள பாளம் நீரால் பூரிதம் செய்யப்பட்ட ஈதர், கீழுள்ள பாளம் ஈதரால் பூரிதம் செய்யப்பட்ட நீர் (படம் 2·11) இந்த இரண்டு கலவாத (immiscible) அல்லது மிகச் சிறிதளவே கலக்கும் (slightly miscible) நீர்மங்களுடன் ஒரு கரைபொருளைச் சேர்த்து நன்றாகக் கலக்கி, சிறிது நேரம் வைத்திருந்தால் கரைபொருள் இரண்டு நீர்மங்களிலும் கரையும்.



படம் 2·11. ஈதர்-நீர் இணையின் இரட்டைப் பாளங்கள்.

மாறா வெப்பநிலையில் சமநிலையில் இருக்கும் இரண்டு நீர்மங்களிலும் உள்ள கரைபொருளின் செறிவுகளின் விகிதம் ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்புக் கொண்டிருப்பது ஆய்வால்

காணப்பட்டது. மேலும், இது இடப்பட்ட கரைபொருளின் அளவைப் பொறுத்ததன்று என்றும் காணப்பட்டது. இப்படி இரண்டு நீர்மங்களில் உள்ள கரைபொருளின் செறிவு முறையே C_1, C_2 எனின்,

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{மாறிலி}$$

'மாறுத வெப்பநிலையில் கரைந்த பொருள் அதன் மொத்த அளவைப் பொறுத்து அமையாது, தன்னை இரண்டு நீர்மங்களுக்கு இடையில் ஒரு மாறுத விகிதத்தில் பங்கிட்டுக் கொள்கிறது.' இது பங்கீட்டு விதியின் வாசகமாகும்.

இரண்டு நீர்மங்களிலும் உள்ள கரைபொருள் செறிவுகளின் விகிதம் (மாறிலி) பிரிப்புக் குணகம் (partition coefficient) எனப்படும்.

$$\frac{C_1}{C_2} = K\ (\text{மாறிலி})$$

இதில், K பிரிப்புக் குணகம்.

எடுத்துக்காட்டாக சம அளவு நீரும் ஈதரும் உள்ள கலனில் அயோடினை இட்டுக் கலக்கின் அயோடின் இரண்டு நீர்மங்களிலும் கரையும். அயோடின் நீரில் கரைவதைவிட 200 மடங்கு அதிகமாக ஈதரில் கரையும். எனவே, ஈதரில் அயோடினின் செறிவு 200 மடங்கு நீரில் அயோடினின் செறிவைவிட அதிகமாக இருக்கும். சிறிது நேரத்தில் சமநிலை ஏற்படும்.

$$I_2\ (\text{நீரில்}) \rightleftharpoons I_2\ (\text{ஈதரில்})$$

இச் சமநிலையில் இரு நீர்மங்களிலும் அயோடினின் செறிவுகளின் விகிதம்

$$\frac{[I_2]\ (\text{ஈதரில்})}{[I_2]\ (\text{நீரில})} = \frac{200}{1} = K$$

எனவே, பிரிப்புக் குணகம் $K = 200$.

வினாக்கள்

1. வாயுக்களின் கரைதிறன் பற்றிய ஹென்றியின் விதியைக் கூறி, அதன் பயன்பாடுகளை விளக்குக.

2. பங்கீட்டு விதி யாது? இதனை எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.

3. ரவுல்ட் விதியை விளக்குக. இதிலிருந்து நேர் விலக்கம், எதிர் விலக்கம் அடையும் இரண்டு நீர்மங்களின் கரைசல் அமைப்புகளைத் தக்க எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விவரிக்க.

4. கொதிநிலை மாறாக் கலவைகள் பற்றி விவரிக்க.

3. நீர்த்த கரைசல்கள்
(Dilute Solution)

3·1. நீர்த்த கரைசல்கள் (Dilute Solutions)

மிக அதிகமான கரைப்பானில் மிகக் குறைந்த கரைபொருள் கரைந்து உண்டான கரைசல் நீர்த்த கரைசல் எனப்படும். இந்த வகைக் கரைசல்கள் நல்லியல் கரைசல்களை ஒத்த நடப்பினைக் காட்டுகின்றன. இவை நல்லியல் கரைசல்களுக்கான ரவுல்ட் விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன.

3·2. நீர்த்த கரைசல்களின் தொகைசார் பண்புகள் (Colligative Properties of Dilute Solutions)

ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள கரைப்பானில் கரைந்துள்ள கரைபொருள் துகள்களின் எண்ணிக்கையை மட்டுமே பொறுத்து அமையக்கூடியதும், துகள்களின் இயல்பு, பொருண்மை, பருமன் ஆகியவற்றைப் பொறுத்து அமையாததும் ஆகிய கரைசலின் பண்பு தொகைசார் பண்பு எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, நீர்த்த கரைசலின் கீழ்க்கண்ட பண்புகள் தொகைசார் பண்புகள் ஆகும்:

(அ) ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு.

(ஆ) கொதிநிலை ஏற்றம்.

(இ) உறைநிலை தாழ்வு.

(ஈ) சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்

கரைசல் நீர்த்ததாக இருக்கும்போதுதான் இந்தப் பண்புகளைக் கரைசலின் செறிவுடன் தொடர்புபடுத்த முடியும். ஒரு கரைசல் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு நீர்த்ததாக அமைகிறதோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு அது நல்லியல் நடப்பினை அணுகும் நீர்த்த கரைசல்களின் விதிகளுக்குக் கட்டுப்படும்.

3·3. ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு (Lowering of Vapour Pressure)

நீர் உள்ள கலன் ஒன்றைக் கருத்தில் கொள்க. நீரின் பரப்பிற்கு மேல் நீரின் ஆவி நிறைந்திருக்கும். இதனால், ஏற்படும் ஆவி அழுத்தத்தை அளந்து அதனை P_0 என்று கொள்க.

கலத்தில் உள்ள நீருடன் சிறிது சர்க்கரையை இட்டுக் கலக்குக. இதனால், நீர்த்த கரைசல் கிடைக்கிறது. இந்தக் கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்தை அளந்து அது P_s என்று கொள்க. கரைசலில் உள்ள திண்மப் பொருளால் (சர்க்கரையால்) ஏற்படும் ஆவி அழுத்தம் மிக மிகக் குறைவு. எனவே, கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் என்பது முழுக்க முழுக்க கரைசலில் உள்ள நீரின் ஆவி அழுத்தமே ஆகும்.

தூய கரைப்பானின் (நீரின்) ஆவி அழுத்தம் $= P_0$

கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் $= P_s$

இப்படி தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்கும் (P_0) கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்திற்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு எனப்படும்.

ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு $= P_0 - P_s$.

3·4. ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு (Relative Lowering of Vapour Pressure)

ஆவி அழுத்தக் குறைப்புக்கும் தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்கும் இடையில் உள்ள விகிதம் 'ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு' எனப்படும்.

ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு $= P_0 - P_s$

தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் $= P_0$

எனவே,

$$\text{ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு} = \frac{P_0 - P_s}{P_0}$$

எளிதில் ஆவியாகாத கரைபொருள் ஒன்று ஒரு கரைப்பானில் கரைதலால் ஏற்படும் 'ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு' வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது அன்று.

3·5. ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பைப் பற்றிய ரவுல்ட் விதி (Raoult's Law of Relative Lowering of Vapour Pressure)

பல்வேறு கரைசல்களைக் கொண்டு செய்யப்பட்ட எண்ணற்ற ஆய்வுகளின் முடிவாக 1887-ல் ரவுல்ட் என்பவர் ஒரு விதியினைக் கண்டறிந்தார். இது ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்புப்பற்றிய ரவுல்ட் விதி எனப்படும். இந்த விதிப்படி 'ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்புக் கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் மோல் பின்னத்திற்குச் சமம்.'

n_1 மோல்கள் கரைப்பானில் n_2 மோல்கள் கரைபொருள் கரைந்ததால் உண்டான கரைசலைக் கருத்தில் கொள்க. இந்தக் கரைசலில் உள்ள இரண்டு பகுதிப் பொருள்களின் மோல் பின்னங்கள் (x) கீழ்க் காண்பதாகும்:

$$\text{கரைப்பானின் மோல் பின்னம்} = x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$\text{கரைபொருளின் மோல் பின்னம்} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் P_0 என்றும், கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் P_s என்றும் கொள்க. எனவே,

$$\text{ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு} = \frac{P_0 - P_s}{P_0}$$

$$\frac{P_0 - P_s}{P_0} = x_2$$

அல்லது

$$\frac{P_0 - P_s}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

இதில்,

$$n_2 = \text{கரைபொருள் மோல்களின் எண்ணிக்கை}$$

$$= \frac{\text{கரைபொருளின் எடை } (w_2)}{\text{கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை } (M_2)}$$

$$n_1 = \text{கரைப்பான் மோல்களின் எண்ணிக்கை}$$

$$= \frac{\text{கரைப்பானின் எடை } (w_1)}{\text{கரைப்பானின் மூலக்கூறு எடை } (M_1)}$$

எனவே,

$$\frac{P_0 - P_s}{P_0} = \frac{\left[\frac{w_2}{M_2}\right]}{\left[\frac{w_1}{M_1}\right] \times \left[\frac{w_2}{M_2}\right]}$$

நீர்த்தக் கரைசலில் உள்ள கரைபொருள் மோல்களின் எண்ணிக்கை $\left(n_2 = \frac{w_2}{M_2}\right)$ கரைப்பான் மோல்களின் எண்ணிக்கை $\left(n_1 = \frac{w_1}{M_1}\right)$ யுடன் ஒப்பிடின் தள்ளத்தக்கது ஆகும். எனவே, பகுதியில் (denominator) கரைபொருள் மோல்களின் எண்ணிக்கையைத் $\left(n_2 = \frac{w_2}{M_2}\right)$ தள்ளின், கிடைப்பது

$$\frac{P_0 - P_s}{P_0} = \frac{\left[\frac{w_2}{M_2}\right]}{\left[\frac{w_1}{M_1}\right]}$$

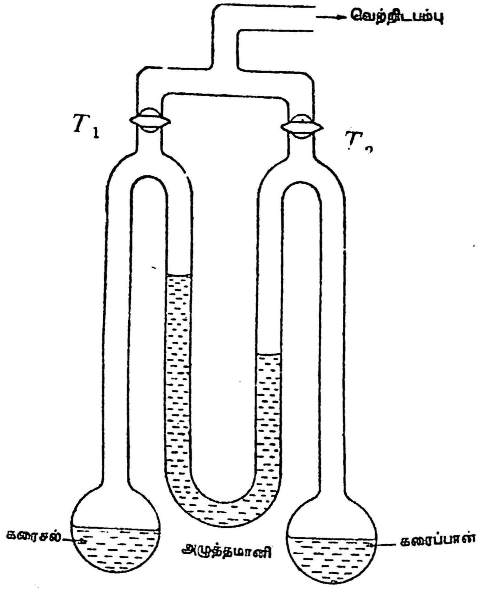
$$= \frac{w_2}{M_2} \times \frac{M_1}{w_1}$$

3·6. ஆவி அழுத்த வேறுபாடுகளை அளத்தல் (Measurement of Vapour Pressure Differences)

(அ) வேறுபடுத்தும் அழுத்தமானி முறை (Differential Manometer) : வேறுபடுத்தும் அழுத்தமானி (differential manometer) ஒரு அழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்பட்ட இரண்டு குமிழ்களால் (bulbs) ஆனது. இது வெற்றிட பம்புடன் இணைக்கப் படக்கூடிய அமைப்பு உடையது. இதனைப் படம் 3·1 காட்டுகிறது. அழுத்தமானி குறைந்த அடர்த்தியும் எளிதில் ஆவியாகாத தன்மையும் உடைய ஒரு பொருத்தமான நீர்மத்தால் நிரப்பப்படுகிறது. (எடுத்துக்காட்டு : β-புரோமோ நாப்தலின்) குமிழ்களில் ஒன்றில் தூய கரைப்பானும் மற்றொன்றில் கரைசலும் இடப்படுகின்றன.

இந்த அமைப்பு ஒரு கண்ணாடியால் ஆன மாறு வெப்பநிலைத் தொட்டியில் (thermostat) வைக்கப்பட்டு, ஒரு குறிப்பிட்ட, மாறாத வெப்பநிலையில் இருக்கும்படி செய்யப்படுகிறது.

திறப்புகள் T_1, T_2 இரண்டும் திறக்கப்பட்டு, அழுத்தமானி வெற்றிட பம்புடன் (vacuum pump) இணைக்கப்படுகிறது. உள் உள்ள காற்றுச் சிறிது சிறிதாக நீக்கப்படுகிறது. இறுதியில் திறப்புகள் மூடப்படுகின்றன.

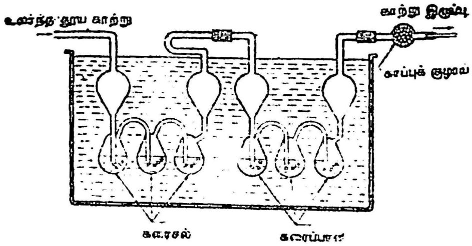


படம் 3·1.
வேறுபடுத்தும் அழுத்தமானி.

அழுத்தமானியின் இரு கரங்களிலும் நிற்கும் நீர்ம மட்டங்களுக்கு இடையில் உள்ள வேறுபாடு 'நகரும் தொலைநோக்கியால்' (travelling microscope) நோக்கி, அளந்து குறிக்கப்படுகிறது. இந்த அளவு தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்கும் கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்திற்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாட்டைத் ($P_0 - P_s$) தருகிறது.

(ஆ) ஆஸ்வால்ட்-வாக்கர் இயக்க முறை (Ostwald and Walker's Dynamic Method): இந்த முறையில் பயன்படும் கருவியின் அமைப்பு இரு குழுக் குடுவைகளால் ஆனது (படம் 3·2). இவைகளில் ஒரு குழுக் குடுவைகள் (set of bulbs)

பாதி அளவுக்குக் கரைசலால் நிரப்பப்பட்டு, நிறுத்து எடை காணப்படுகிறது. இதுபோல் மற்றொரு குழுக் குடுவைகள் பாதி அளவுக்குத் தூய கரைப்பானால் நிரப்பப்பட்டு, நிறுத்து எடை காணப்படுகிறது.



படம் 3·2.
ஆஸ்வால்ட்-வாக்கர் இயக்க முறை.

இரண்டு குழுக் குடுவைகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று இணைக்கப்படுகின்றன. இதனுடன் ஒரு காப்புக் குழாய் (guard tube) பொருத்தப்பட்டு, மாறா வெப்பநிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்படுகிறது.

உலர்ந்த, தூய காற்று முதலில் கரைசல் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. இது கரைசலின் வழியாகக் குமிழிடுகிறது (bubbles). இதனால், இக் காற்றுக் கரைசலில் (ஆவி அழுத்தம் $=P_s$) உள்ள கரைப்பான் ஆவியால் பூரிதம் அடைகிறது. இதன் ஆவி அழுத்தம் P_s ஆக உயர்கிறது. இந்நிகழ்ச்சியில் கரைசலால் இழக்கப்படும் கரைப்பானின் எடையும் (w_1), கரைசலின் ஆவி அழுத்தமும்(P_s)ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் அமைகின்றன.

$$w_1 \propto P_s$$

ஆவி அழுத்தமும் P_s ஆகும் வரை பூரிதமாக்கப்பட்ட காற்று அடுத்துத் தூய கரைப்பான் (ஆவி அழுத்தம் P_0) வழியாகக் குமிழிடப்படுகிறது. இதனால், இது இன்னும் அதிகமான கரைப்பான் ஆவியை எடுத்துக் கொண்டு ஆவி அழுத்தம் P_0 ஆகும்படி பூரிதம் அடைகிறது. இந் நிகழ்ச்சியில் தூய கரைப்பானால் இழக்கப்படும் கரைப்பானின் எடையும் (w_2), மிகுந்த ஆவி அழுத்தமும் ($P_0 - P_s$) ஒன்றுகொன்று நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன.

$$w_2 \propto P_0 - P_s$$

இரண்டு குழுக் குடுவைகளும் மீண்டும் எடை காணப்பட்டு ஏற்பட்ட எடை இழப்புகள் (முறையே w_1, w_2) கணக்கிடப் படுகின்றன.

கணக்கீடு

கரைசல் குடுவைகளில் எடை இழப்பு $= w_1 \propto P_s$

கரைப்பான் குடுவைகளில் எடை இழப்பு $= w_2 \propto P_0 - P_s$

இரு குழுக் குடுவைகளிலும் எடை இழப்பு $= w_1 + w_2 \propto P_0$

எனவே,

$$\frac{P_0 - P_s}{P_0} = \frac{w_2}{w_1 + w_2}$$

அல்லது

$$\text{ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு} = \frac{\text{கரைப்பான் குடுவைகளில் எடை இழப்பு}}{\text{இரு குழுக் குடுவைகளிலும் எடை இழப்பு}}$$

3·7. ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பும் மூலக்கூறு எடையும் (Relative Lowering of Vapour Pressure and Molecular Weight)

ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பினைக் கொண்டு கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை கணக்கிடப்படும். இதற்காகப் பயன்படும் சமன்பாடு

$$\frac{P_0 - P_s}{P_0} = \frac{w_2}{M_2} \times \frac{M_1}{w_1}$$

இதற்கான ஆய்வில் w_1 கிராம் எடையுள்ள நீர்மத்தில் (மூலக்கூறு எடை $= M_1$) w_2 கிராம் எடையுள்ள கரைபொருள் (மூலக்கூறு எடை தெரியாது) கரைந்து உண்டான கரைசலின் ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு $\frac{(P_0 - P_s)}{P_0}$ தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

3·8. கொதிநிலை ஏற்றம் (Elevation of Boiling Point)

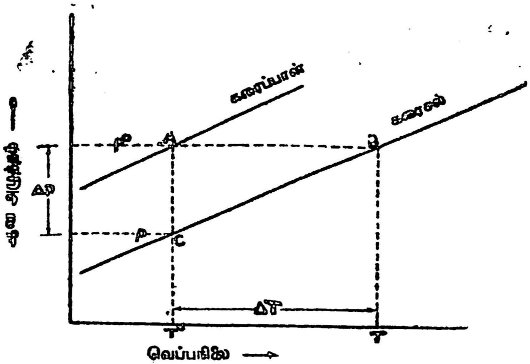
(அ) கொதிநிலை (Boiling point) : வெப்பநிலை உயர உயர ஒரு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தமும் அதிகரிக்கிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் நீர்மத்தின் மேல் அழுத்தும் வளி அழுத்தத்திற்குச் (atmospheric pressure)

சமமாகிறது. இந்த வெப்பநிலையில் நீர்மம் கொதிக்கிறது. எனவே, 'எந்த வெப்பநிலையில் ஒரு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் வளி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறதோ அந்த வெப்பநிலை அந்த நீர்மத்தின் கொதிநிலை' ஆகும்.

(ஆ) கொதிநிலை ஏற்றம் (Elevation of Boiling Point): எந்த வெப்பநிலையிலும் ஒரு கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்தைவிடக் குறைவாக இருக்கிறது. இதனால், குறைந்த வெப்பநிலையிலேயே தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் வளி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறது ; கரைப்பான் கொதிக்கிறது. ஆனால், சற்று அதிக வெப்பநிலையில்தான் கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் வளி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறது; கரைசல் கொதிக்கிறது.

கரைப்பானில் எளிதில் ஆவியாகாத (non-electrolyte) கரை பொருள் கரைவதால் கொதிநிலையில் ஏற்படும் இந்த உயர்வு கொதிநிலை ஏற்றம் எனப்படும். இது கரைசலின் கொதிநிலைக்கும் கரைப்பானின் கொதிநிலைக்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடாகும்.

(இ) ஆவி அழுத்த-வெப்பநிலை வளைவுகள் (Vapour pressure -Temperature Curves): கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் வெப்பநிலை உயர உயர அதிகமாகிறது. இதுபோல் கரைசலின் ஆவி



படம் 3·3.

ஒரு நீர்த்த கரைசலின் கொதிநிலை ஏற்றம்.

அழுத்தமும் வெப்பநிலையால் வேறுபடுகிறது. இப்படி வெப்பநிலை வேறுபாட்டால் ஆவி அழுத்தத்தில் ஏற்படும் விளைவுகளைக்

குறிக்கக் கிடைக்கும் வரைகோடு ஆவி அழுத்தவெப்பநிலைக் கோடு எனப்படும்.

கரைப்பான், கரைசல் ஆகிய இரண்டின் ஆவி அழுத்த வெப்பநிலை வரைகோடுகளில் அவைகளின் கொதிநிலைகளுக்கு அண்மைப் பகுதிகளைப் பெரிதாக்கியதால் கிடைக்கும் வடிவைப் படம் 3·3 குறிக்கிறது.

T° வெப்பநிலையில் தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் வளி அழுத்தத்திற்கும் சமமாகிறது. இந்த வெப்பநிலையில் கரைப்பான் கொதிக்கிறது. ஆனால், கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் T வெப்பநிலையில்தான் வளி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறது. இதனால், கரைசல் T வெப்பநிலையில் கொதிக்கிறது. இக் கொதி நிலை (T) கரைப்பானின் கொதிநிலையை (T°) விட அதிகம். எனவே, கொதிநிலை ஏற்றம் $(\triangle T)$ கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது:

$$\triangle T = T - T^\circ$$

இது வரைபடத்தில் கோடு AB க்குச் சமம்.

$$\triangle T = AB$$

(ஈ) கொதிநிலை ஏற்றமும் ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பும் (Boiling Point Elevation and Relative Lowering of Vapour Pressure) : கொதிநிலையில் (T°) தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் P° ஆகும். ஆனால், அதே வெப்பநிலையில் (T°) கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் P ஆகும். இதனால், ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு, கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது:

$$\triangle P = P^\circ - P$$

இது வரைபடத்தில் கோடு ACக்குச் சமம்.

$$\triangle P = AC$$

கரைசல் நீர்த்த கரைசலாயின் ஆவி அழுத்த வளைவுகள் ஏறத்தாழ இணையான நேர்க்கோடுகளாக அமையும். எனவே, அனைத்து நீர்த்த கரைசல்களுக்கு AB/AC விகிதம் மாறிலியாக இருக்கும்.

$$\frac{AB}{AC} = \text{மாறிலி}$$

$$\frac{\triangle T}{P^\circ - P} = \text{மாறிலி}$$

$$\triangle T \propto P^\circ - P$$
$$\triangle T \propto \triangle P$$

இதனை வேறு விகிதமாகக் கூறின், ஒரு கரைசலின் கொதி நிலை ஏற்றமும் ($T - T_0 = \triangle T$) கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தக் குறைப்பும் ($P_0 - P = \triangle P$) ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன.

(உ) ரவுல்ட் விதியைப் பயன்படுத்தல் (Application of Raoult's Law): ரவுல்ட் விதிப்படி,

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

அல்லது

$$P^\circ - P = P^\circ M_1 \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

இதில்,

P° — கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம்.

P — கரைசலின் ஆவி அழுத்தம்.

w_1 — கரைப்பானின் எடை.

M_1 — கரைப்பானின் மூலக்கூறு எடை.

w_2 — கரைபொருளின் எடை.

M_2 — கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை.

இவைகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்கு மூலக்கூறு எடையும் (M_1), ஆவி அழுத்தமும் (P°) மாருத மதிப்பு உடையன. எனவே,

$$P^\circ - P \propto \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

மேற்கண்டபடி $P^\circ - P \propto \triangle T$. எனவே,

$$\triangle T \propto \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

விகித மாறிலி Kயைப் பயன்படுத்தி விகிதத்தைச் சமமாக்கின்,

$$\triangle T = K \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

இதில் K என்பது மாறிலி. இது கரைப்பானுக்கான கொதிநிலை மாறிலி எனப்படும்.

ஒரு கிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள $[(w_2/M_2) = 1]$ கரைபொருளைக் கரைப்பின் $(w_2/M_2) = 1$ மேலும் $w_1 = 1$. எனவே,

$$\triangle T = K$$

(ஊ) கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி (Ebullioscopic Constant): பொதுவாக ஒரு கரைப்பானின் மோலார் ஏற்ற மாறிலி (molar elevation constant) அல்லது கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி (ebullioscopic constant) கீழ்க்கண்டபடி வரையறுக்கப்படும்.

'ஒரு கிராம்-மூலக்கூறு எடையுள்ள கரைபொருளை 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைப்பதால் கொதிநிலையில்| ஏற்படும் ஏற்றம் அந்தக் கரைப்பானின் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி எனப் படும்.

வரையறுக்கப்பட்டபடி ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள கரைபொருளை (M_2) 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைப்பின் $(w_2/M_2) = 1$. மேலும், $w_1 = 1000$. எனவே,

$$\triangle T = \frac{K}{1000} = K_b$$

அல்லது $$K = 1000\, K_b$$

இதில், K_b கரைப்பானின் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி(ebullioscopic constant) எனப்படும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள மூலக்கூறு எடை தெரிந்த ஒரு கரைபொருளை எடை தெரிந்த கரைப்பானில் கரைத்து ஏற்படும் கொதிநிலை ஏற்றத்தை அளந்து மாறிலி K_b-யின் மதிப்புக் கணக்கிடப்படும்.

மாறிலி K_b-யின் மதிப்புக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டில் இருந்தும் கணக்கிடப்படும்

$$K_b = \frac{RT^2}{1000L_v}$$

இதில்,

K_b — கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி

R — வாயு மாறிலி = 1·987 கலோரி· டிகிரி$^{-1}$· மோல்$^{-1}$

T — கரைப்பானின் கொதிநிலை (°K)

L_v — ஆவியாதலில் உள்ளுறை வெப்பம் $\left(\frac{\text{கலோரி}}{\text{கிராம்}}\right)$

எடுத்துக்காட்டாக நீரின் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி கீழ்க் கண்டுள்ளபடி கணக்கிடப்படும்:

நீரின் கொதிநிலை = 100°C = 100 + 273 = 373°K
நீர் ஆவியாதலில் உள்ளுறை வெப்பம் = 540 கலோரி/கிராம்.

$$K_b = \frac{1{\cdot}987 \times 373^2}{1000 \times 540} = 0{\cdot}513.$$

(ஈ) மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடல் (Calculation of Molecular Weight) :

$$\Delta T = K\frac{w_2}{w_1 M_2}$$

இதில், $K = 1000K_b$

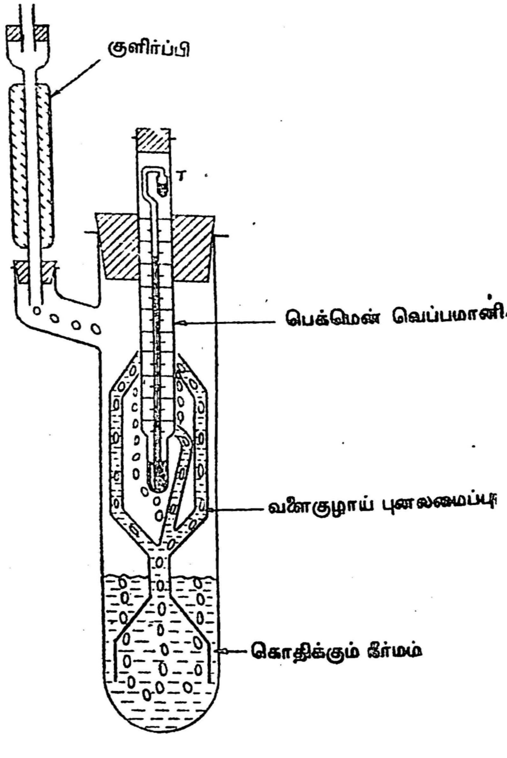
எனவே, $$\Delta T = \frac{1000 \times K_b \times w_2}{w_1 M_2}$$

அல்லது $$M_2 = \frac{1000 \times K_b \times w_2}{w_1 \times \Delta T}$$

$$= K_b \times \frac{w_2}{\Delta T} \times \frac{1000}{w_1}$$

இதனால், K_b-யின் மதிப்புத் தெரிந்த ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள (w_1) கரைப்பானில் மூலக்கூறு எடை (M_2) அறியப் பட வேண்டிய, ஒரு குறிப்பிட்ட எடை (w_2)யுள்ள ஒரு கரை பொருளைக் கரைத்து, ஏற்படும் கொதிநிலை ஏற்றத்தைத் (ΔT) தீர்மானித்து, மூலக்கூறு எடை (M_2) கணக்கிடப்படும்.

3 9. கொதிநிலை ஏற்றத்தைத் தீர்மானித்தல் (Determination of the Elevation of Boiling Point)



படம் 3·4.
காட்ரெல் முறை

கொதிநிலை ஏற்றத்தைத் தீர்மானிக்கும் முறையில் இரண்டு கொதிநிலைகளைத் தீர்மானிக்க வேண்டும். அவை,

(அ) தூய கரைப்பானின் கொதிநிலை.

(ஆ) கரைசலின் கொதிநிலை.

இவைகளைத் தீர்மானித்தலில் இரண்டு இடர்ப்பாடுகள் ஏற்படுகின்றன. அவை,

(அ) நீர்மங்கள் கொதிக்க வைக்கப்படும்போது அதி வெப்பம் (super heat) அடைகின்றன.

(ஆ) தூய நீர்மத்தின் கொதிநிலையைக் காண வெப்பமானியை அதன் ஆவியில் வைக்க வேண்டும். ஆனால், கரைசலின் கொதி நிலையைக் காண வெப்பமானியை ஆவியில் வைத்தல் கூடாது வைப்பின் அது கரைப்பானின் கொதிநிலையையே காட்டும் எனவே, வெப்பமானியைக் கரைசலினுள் வைக்க வேண்டும்.

அதிக வெப்பம் அடைவதால் ஏற்படும் பிழையினைக் (error) குறைக்கப் பல்வகைக் கருவி அமைப்புகள் கண்டுபிடிக்கப் பட்டுள்ளன. எனினும், மிக அதிகமாகப் பயன்படும் முறைகளில் பயன்படுத்தப்படும் கருவியமைப்புக் காட்ரெல்(Cottrell) என்ப வரால் கண்டு அறிமுகப்படுத்தப்பட்டதாகும். இது படம் 3·4-ல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் வெப்பமானியின் குமிழ் கொதிக்கும் நீர்மப் பரப்பிற்கு மேல் உள்ளது. எனினும், வளை குழாய் புனல் அமைப்பால் இதன்மீது தெளிக்கப்படும் நீர்மத்தின் படலத்தால் இது மூடப்படுகிறது.

நீர்மம் கொதிக்கும்போது ஆவியின் குமிழ்கள் வளை குழாய் களில் மேல் நோக்கி எழுகின்றன. இதனால், நீர்மமும் ஆவியும் மூன்று கூர்முனைக் குழாய்கள் வழியாகத் தொடர்ந்து வெளியேறி வெப்பமானியின் குமிழ்மீது தெளிக்கப்படுகின்றன. எனவே, வெப்பமானியின் குமிழ் எப்பொழுதும் நீர்மத்தால் மூடப்பட்டிருக் கிறது. நீர்மமும் ஆவியும் குழாய்களில் செல்லும்போது சமநிலை எய்தப்படுகின்றன. இதனால், அதிக வெப்பம் அடைதல் பொது வாக நீங்குகிறது.

காட்ரெல் முறையில் எடை தெரிந்த கரைப்பான் (w_1) உலர்ந்த கருவி அமைப்பினுள் இடப்பட்டுப் பொதுவாகச் சூடாக் கப்பட்டுக் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. இதனால், வெப்பமானி யில் பாதரசமட்டம் உயர்ந்து ஓர் அளவில் நிலையாக நிற்கிறது. இந்த அளவு தூய கரைப்பானின் கொதிநிலை (T^0) ஆகும். அடுத்து, சூடாக்கல் நிறுத்தப்பட்டு எடை தெரிந்த கரைபொருள் (w_2) பக்கக் குழாய் வழியாகக் கரைப்பானுடன் சேர்க்கப்பட்டு மீண்டும் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. இதனால், பாதரசமட்டம் வெப்பமானியில் உயர்ந்து ஓர் அளவில் நிலையாக நிற்கிறது. இந்த அளவுக் கரைசலின் கொதிநிலை (T) ஆகும். இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடு $T-T^0=\Delta T$ கொதிநிலை ஏற்றமாகும்.

w_1, w_2, ΔT, K_b ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் பயன்படுத்திக் கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை (M_2) கணக்கிடப்படுகிறது.

$$M_2 = \frac{1000 \times K_b \times w_2}{w_1 \times \Delta T}$$

மாதிரிகள் (Examples)

(1) 125 கிராம் நீரில் 2·0 கிராம் யூரியா கரைந்ததால் ஏற்பட்ட கொதிநிலை ஏற்றம் 0·139°C. நீரின் K_b மதிப்பு 1000 கிராமுக்கு 0·52°C எனின் யூரியாவின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

$$M_2 = \frac{1000 \times K_b \times w_2}{w_1 \times \Delta T}$$

இதில்,

M_2 — கரைபொருள் (யூரியா) மூலக்கூறு எடை = ?

K_b — கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி = 0·52°C

w_2 — கரைபொருளின் (யூரியா) எடை = 2·0கி.

w_1 — கரைப்பானின் (நீர்) எடை = 125 கிராம்.

ΔT — கொதிநிலை ஏற்றம் = 0·139°C

எனவே,

$$M_2 = \frac{1000 \times 0{\cdot}52 \times 2}{125 \times 0{\cdot}139} = 59{\cdot}9$$

யூரியாவின் மூலக்கூறு எடை = 59·9.

(2) 25 கிராம் நீரில் எவ்வளவு எடையுள்ள குளுகோஸ் (மூலக்கூறு எடை = 180) கரைந்தால் 0·6°C கொதிநிலை ஏற்றம் கிடைக்கும்? (நீரின் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி = 0·52°C.)

$$M_2 = \frac{1000 \times K_b \times w_2}{w_1 \times \Delta T}$$

$$w_2 = \frac{w_1 \times \Delta T \times M_2}{1000 \times K_b}$$

இதில்,

w_2 — கரைபொருளின் (குளுகோஸ்) எடை = ?

w_1 — கரைப்பானின் (நீர்) எடை = 25 கிராம்

ΔT — கொதிநிலை ஏற்றம் = 0·6°C

M_2 — கரைபொருளின் (குளுகோஸ்) மூலக்கூறு எடை } = 180

K_b —கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி = 0·52°C

எனவே,

$$w_2 = \frac{25 \times 0{\cdot}6 \times 180}{1000 \times 0{\cdot}52} = 5{\cdot}193 \text{ கி.}$$

கரைக்கப்பட வேண்டிய குளுகோஸ் எடை = 5·193 கி.

3.10. உறைநிலைத் தாழ்வு (Depression of Freezing Point)

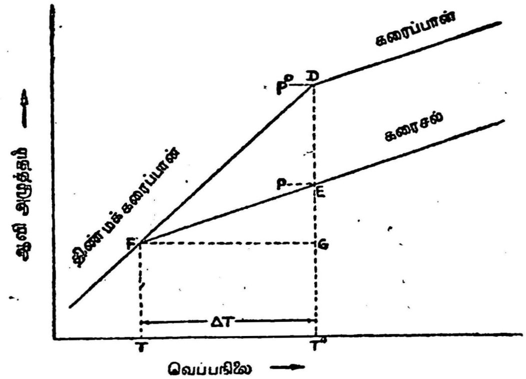
(அ) உறைநிலை (Freezing Point): ஒரு பொருள் அதன் நீர்ம நிலையில் இருந்து திண்ம நிலைக்கு மாறும் நிகழ்ச்சி உறைதல் ஆகும். பொதுவாக, திண்மத்தின் ஆவி அழுத்தத்தைவிட நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் அதிகமாகும். நீர்மத்தின் வெப்பநிலை குறையக் குறைய ஆவி அழுத்தம் குறைந்துகொண்டேவரும். ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் நீர்ம நிலையின் ஆவி அழுத்தம் திண்ம நிலையின் ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும். இந்த வெப்ப நிலையில் நீர்மம் உறையும். எனவே, 'எந்த வெப்பநிலையில் ஒரு பொருளின் நீர்மநிலையின் ஆவி அழுத்தமும் திண்மநிலையின் ஆவி அழுத்தமும் சமமாகிறதோ அந்த வெப்பநிலை அந்தப் பொருளின் உறைநிலை' ஆகும்.

(ஆ) உறைநிலைத் தாழ்வு (Depression of Freezing Point): எந்த வெப்பநிலையிலும் ஒரு கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்தைவிடக் குறைவாகும். இதனால், கரைசலின் உறைநிலை கரைப்பானின் உறைநிலையைவிடக் குறைவாக இருக்கும்.

கரைப்பானில் எளிதில் ஆவியாகாத கரைபொருள் கரைவதால் உறைநிலையில் ஏற்படும் இந்தத் தாழ்வு உறைநிலைத் தாழ்வு எனப்படும். இது கரைப்பானின் உறைநிலைக்கும் கரைசலின் உறைநிலைக்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடாகும்.

(இ) ஆவி அழுத்த-வெப்பநிலை வளைவுகள் (Vapour Pressure-Temperature Curves) : கரைப்பான், கரைசல் ஆகிய இரண்டின் ஆவி அழுத்த-வெப்பநிலை வரைகோடுகளில் அவைகளின் உறை நிலைக்கு அண்மைப் பகுதிகளைப் பெரிதாக்கியதால் கிடைக்கும் வடிவைப் படம் 3·5 குறிக்கிறது.

T^0 வெப்பநிலையில் தூய கரைப்பானின் (நீர்மநிலை) ஆவி அழுத்தம் திண்மக் கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறது. இந்த வெப்பநிலையில் தூய கரைப்பான் உறைகிறது.



படம் 3·5.

ஒரு நீர்த்த கரைசலின் உறைநிலைத் தாழ்வு.

ஆனல், கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் T வெப்பநிலையில்தான் திண்மக் கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறது. இந்த வெப்பநிலையில் கரைசல் உறைகிறது. இந்த உறைநிலை(T) கரைப்பானின் உறைநிலை(T^0)யைவிடக் குறைவு. எனவே, உறைநிலைத் தாழ்வு (ΔT) கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப் படுகிறது :

$$\Delta T = T^0 - T$$

இது வரைபடத்தில் கோடு FGக்குச் சமம்.

$$\Delta T = FG$$

(ஈ) உறைநிலைத் தாழ்வும் ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பும் (Freezing Point Depression and Relative Lowering of Vapour Pressure) : உறைநிலையில் (T^0) தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் P^0 ஆகும். ஆனல், அதே வெப்பநிலையில் (T^0) கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் P ஆகும். இதனல், ஆவி அழுத்தக் குறைப்புக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.

$$\Delta P = P^0 - P$$

இது வரைபடத்தில் கோடு DEக்குச் சமம்.

$$\triangle P = DE$$

கரைசல் நீர்த்த கரைசலாயின் ஆவி அழுத்த வளைவுகள் ஏறத் தாழ இணையான நேர்கோடுகளாக அமைகின்றன. எனவே, அனைத்து நீர்த்த கரைசல்களுக்கும் கீழ்க்கண்ட விகிதங்கள் மாறிலியாக இருக்கின்றன :

$$\frac{DE}{FE} = \text{மாறிலி}$$

$$\frac{FE}{FG} = \text{மாறிலி}$$

எனவே,

$$\frac{DE}{FG} = \text{மாறிலி}$$

இதில், $DE = \triangle P$; $FG = \triangle T$.

எனவே,

$$\frac{\triangle P}{\triangle T} = \text{மாறிலி}$$

$$\frac{P^0 - P}{\triangle T} = \text{மாறிலி}$$

அல்லது

$$\triangle T \propto P^0 - P$$

இதனை வேறுவிதமாகக் கூறின், ஒரு கரைசலின் உறைநிலைத் தாழ்வும் ($T^0 - T = \triangle T$) கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தக் குறைப்பும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன.

(உ) ரவுல்ட் விதியைப் பயன்படுத்துதல் (Application of Raoult's Law) : ரவுல்ட் விதிப்படி

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

அல்லது

$$P^0 - P = P^0 M_1 \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

இதில்,

P^0 — கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம்

P — கரைசலின் ஆவி அழுத்தம்

w_1 — கரைப்பானின் எடை
M_1 — கரைப்பானின் மூலக்கூறு எடை
w_2 — கரைபொருளின் எடை
M_2 — கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை

இவைகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்கு மூலக்கூறு எடையும் (M_1) ஆவி அழுத்தமும் (P^0) மாறாத மதிப்பு உடையன. எனவே,

$$P^0 - P \propto \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

மேற்கண்டபடி $P^0 - P \propto \Delta T$. எனவே,

$$\Delta T \propto \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

விகித மாறிலி Kயைப் பயன்படுத்தி விகிதத்தைச் சமமாக்கின்

$$\Delta T = K \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

இதில், K என்பது மாறிலி. இது கரைப்பானுக்கான உறைநிலை மாறிலி (freezing point constant) எனப்படும்.

ஒரு கிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள கரைபொருளைக் கரைப்பின் $w_2/M_2 = 1$. மேலும், $w_1 = 1$. எனவே,

$$\Delta T = K$$

(ஊ) உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி (Cryoscopic Constant) : பொதுவாக ஒரு கரைப்பானின் மோலார் தாழ்வு மாறிலி (molar depression constant) அல்லது உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி (cryoscopic constant) கீழ்க்கண்டபடி வரையறுக்கப்படும் :

'ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள கரைபொருளை 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைப்பதால் உறைநிலையில் ஏற்படும் தாழ்வு அந்தக் கரைப்பானின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி' எனப்படும்.

வரையறுக்கப்பட்டபடி ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள கரைபொருளை 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைப்பின் $w_2/M_2 = 1$ மேலும் $w_1 = 1000$.

எனவே,

$$\Delta T = \frac{K}{1000} = K_f$$

அல்லது

$$K = 1000K_f$$

இதில், K_f என்பது உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி (cryoscopic constant) ஆகும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள மூலக்கூறு எடை தெரிந்த, ஒரு கரைபொருளை எடை தெரிந்த கரைப்பானில் கரைப்பதால் ஏற்படும் உறைநிலைத் தாழ்வை அளந்து மாறிலி K_f-ன் மதிப்புக் கணக்கிடப்படும். மாறிலி K_f-ன் மதிப்பு கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் இருந்தும் கணக்கிடப்படும் :

$$K_f = \frac{RT^2}{1000L_f}$$

இதில்,

K_f — உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி

R — வாயுமாறிலி = 1·987 கலோரி·டிகிரி$^{-1}$·மோல்$^{-1}$

T — கரைப்பானின் கொதிநிலை (°K)

L_f — உறைதலின் உள்ளுறை வெப்பம் $\left(\frac{\text{கலோரி}}{\text{கிராம}}\right)$

எடுத்துக்காட்டாக, பென்சீனின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடப்படுகிறது :

$$K_f = \frac{RT^2}{1000L_f}$$

பென்சீனின் உறைநிலை = T = 5·4 + 273 = 278·4°K

$$K_f = \frac{1{\cdot}987 \times 278{\cdot}4^2}{1000 \times 30{\cdot}5}$$
$$= 5{\cdot}12.$$

(எ) மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடல் (Calculation of Molecular Weight) :

$$\Delta T = K \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

இதில், $K = 1000K_f$

எனவே,

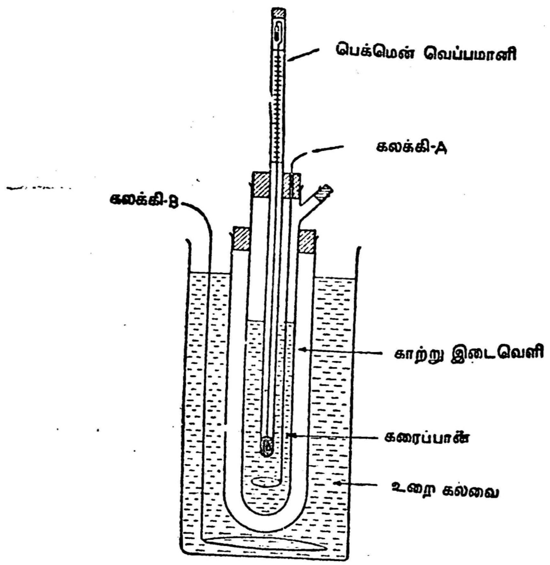
$$\Delta T = \frac{1000 \times K_f \times w_2}{w_1 \times M_2}$$

அல்லது

$$M_2 = \frac{1000 \times K_f \times w_2}{w_1 \Delta T}$$

இதனால், K_f-ன் மதிப்புத் தெரிந்த, ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள (w_1) கரைப்பானில் மூலக்கூறு எடை (M_2) அறியப்படவேண்டிய ஒரு குறிப்பிட்ட எடை (w_2) உள்ள ஒரு கரைபொருளைக் கரைத்து, ஏற்படும் உறைநிலைத் தாழ்வைத் (ΔT) தீர்மானித்து மூலக்கூறு எடை (M_2) கணக்கிடப்படுகிறது.

3·11. உறைநிலைத் தாழ்வைத் தீர்மானித்தல் (Determination of the Depression of Freezing Point)



படம் 3·6.
உறைநிலைத் தாழ்வு.

உறைநிலைத் தாழ்வைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படும் பெக்மென் சாதனம் (Beckmann's apparatus) படம் 3·6-ல் காட்டப்பட்டு உள்ளது. இது கீழ்க்கண்ட பகுதிகளால் ஆனது :

(அ) உறைநிலைக் குழாய் (Freezing point tube): இதில் ஒரு பீளாட்டினம் கலக்கியும் (*A*), ஒரு பெக்மென் வெப்பமானியும் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. இக் குழாயில் ஒரு பக்கக் குழாய் (*C*) உள்ளது. இது கரைபொருளை உள்ளே இடுவதற்காக அமைந்தது.

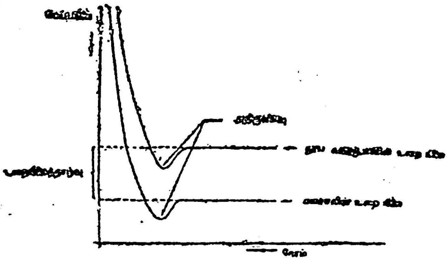
(ஆ) வெளிக் குழாய்: இதனுள் உறைநிலைக் குழாய் வைக்கப்பட்டுள்ளது. வெளிக் குழாய்க்கும் உள் உள்ள உறைநிலைக் குழாய்க்கும் இடையில் காற்று உள்ளது. இந்தக் காற்று உறையாக (air jacket) செயல்பட்டு, உறைநிலைக் குழாய் உள்ள பொருள்கள் மிக விரைவாகக் குளிர்தலைத் தடுத்துச் சீராகவும் மெதுவாகவும் குளிரத் துணை செய்கிறது.

(இ) கண்ணாடித் தொட்டி: இதில் உறைக்கலவை உள்ளது. இக் கலவையினுள் மேற்கண்ட அமைப்பு வைக்கப்பட்டுள்ளது.

படத்தில் காட்டியபடி பெக்மென் சாதனம் அமைக்கப்பட்டு எடை தெரிந்த (w_1) கரைப்பான் உறைநிலைக் குழாயினுள் இடப்பட்டு மெதுவாக, நன்கு கலக்கப்படுகிறது. இதனால், கரைப்பான் குளிர்கிறது. பெக்மென் வெப்பமானியில் வெப்பநிலை கால் நிமிடத்திற்கு ஒரு முறை பார்த்துக் குறித்துக்கொள்ளப்படுகிறது. முதலில் வெப்பநிலை கரைப்பானின் உறைநிலைக்குக்கீழ் குறைகிறது. இது அதி குளிர்வு (super cooling) எனப்படும். அடுத்து. கரைப்பான் உறையத் துவங்கியதும் வெப்பநிலை விரைவாக உயர்ந்து முடிவில் நிலையாகிறது. குறித்துக் கொள்ளப்பட்ட வெப்பநிலைகளை நேரத்திற்கு எதிராகக் கொண்டு வரைபடத்தில் குறிக்க குளிர்ச்சி வளைவு (cooling curve) கிடைக்கிறது. இது படம் 3·7-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ளது. இதில், நிலையான வெப்பநிலை கரைப்பானின் உறைநிலை (T^0) ஆகும்.

உறைநிலைக் குழாய் உறைகலவையில் இருந்து வெளியே எடுக்கப்படுகிறது. இதனால், கரைப்பான் உருகி நீர்மம் ஆகிறது. இதனுடன் பக்கக் குழாய் வழியாக எடை தெரிந்த (w_2) ஆய்விற்குரிய, மூலக்கூறு எடை காணப்படவேண்டிய கரைபொருள் சேர்க்கப்படுகிறது. ஆய்வு முன்பு போல் நிகழ்த்தப்பட்டு, வெப்பநிலைகள் நேரத்திற்கு எதிராக வரைபடத்தில் குறிக்கப்பட்டு, குளிர்ச்சி வளைவு (படம் 3·7) பெறப்படுகிறது. இதிலும், அதிகக் குளிர்வு ஏற்படலாம். இந்த ஆய்வில் நிலையான வெப்பநிலை கரைசலின் உறைநிலை (T) ஆகும். உறைநிலைத் தாழ்வு (ΔT) வரைபடத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளபடி கணக்கிடப்படுகிறது.

ஆய்வில் கண்ட உறைநிலைத் தாழ்வின் (ΔT) மதிப்பையும், w_2, w_1, K_f ஆகியவற்றின் மதிப்புகளையும் கீழ்க்கண்ட சமன்



படம் 3·7.
குளிர்ப்பு வளைவுகள்.

பாட்டில் பயன்படுத்திக் கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை (M_2) கணக்கிடப்படுகிறது.

$$M_2 = \frac{1000 \times K_f \times w_2}{w_1 \times \Delta T}$$

மாதிரிகள் (Examples)

(1) 100 கிராம் நீரில் 2 கிராம் எடையுள்ள ஒரு பொருளைக் கரைத்ததால் ஏற்பட்ட உறைநிலைத் தாழ்வு 0·0588°C எனின், பொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக. (நீரின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி 1000 கிராமுக்கு 0·51°C.)

$$M_2 = \frac{1000 \times K_f \times w_2}{w_1 \times \Delta T}$$

இதில்,

M_2 — கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை = ?

K_f — உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி = 0·51°C

w_2 — கரைபொருளின் எடை = 2 கி.

w_1 — கரைப்பானின் எடை = 100 கி.

ΔT — உறைநிலைத் தாழ்வு = 0·0588°C

எனவே,

$$M_2 = \frac{1000 \times 0{\cdot}51 \times 2}{100 \times 0{\cdot}0588}$$

$$= 173{\cdot}5$$

பொருளின் மூலக்கூறு எடை = 173·5.

(2) 0·703 கிராம் எடையுள்ள மஞ்சள் பாஸ்பரம் 28·9 கிராம் பென்சீனில் கரைந்ததால் ஏற்பட்ட உறைநிலைத் தாழ்வு 0·995°C எனின், பென்சீனில் பாஸ்பரத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக. (பென்சீனின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி 1000 கிராமுக்கு 5·12.)

$$M_2 = \frac{1000 \times K_f \times w_2}{w_1 \times \Delta T}$$

இதில்,

M_2 — கரைபொருளின் (பாஸ்பரஸ்)மூலக்கூறு எடை=?
K_f — உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி = 5·12°C
w_2 — கரைபொருளின் (பாஸ்பரஸ்) எடை = 0·703 கி.
w_1 — கரைப்பானின் (பென்சீன்) எடை = 28·9 கி.
ΔT — உறைநிலைத் தாழ்வு = 0·995°C

எனவே,

$$M_2 = \frac{1000 \times 5{\cdot}12 \times 0{\cdot}703}{0{\cdot}995 \times 28{\cdot}9}$$

$$= 125$$

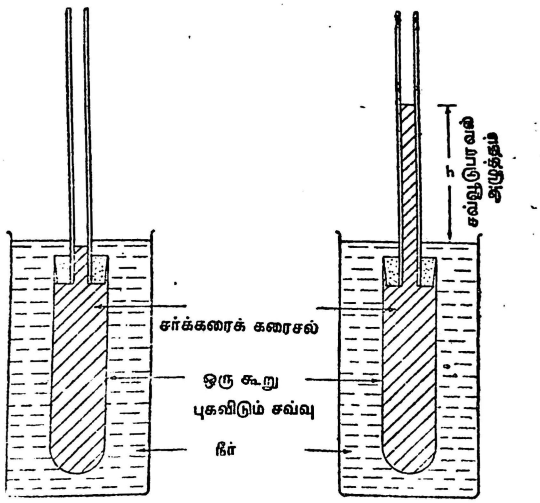
பாஸ்பரத்தின் மூலக்கூறு எடை = 125.

3·12. சவ்வூடு பரவல் (Osmosis)

சவ்வூடு பரவல் என்ற நிகழ்ச்சி முதன் முதல் அபே நொல்லெட் (Abbe Nollet) என்பவரால் 1748-ல் கண்டு கூறப்பட்டது. அவர் விலங்கு ஒன்றின் சிறுநீர்ப்பை (bladder) ஒன்றை ஒயினால் (wine) நிரப்பி, நீரினுள் வைத்ததில் நீர் உள்ளே புகுந்ததால் சிறுநீர்ப்பை வெடித்ததைக் கண்டார். சவ்வூடு பரவல் நிகழ்வதை இனங்கண்டு கூறினார்.

சவ்வூடு பரவலென்ற நிகழ்ச்சியைப் படம் 3·8 சித்தரிக்கிறது. பொருத்தமான சவ்வினுல் மூடப்பட்ட, தந்துகிக் குழாயுடன் கூடிய ஒரு கசிவுக் கலனில் (diffusion shell) சர்க்கரைக் கரைசல் இட்டு நிரப்பப்படுகிறது. இந்த அமைப்பு நீருள்ள ஒரு பாத்திரத்தில் மூழ்கி இருக்கும்படி வைக்கப்படுகிறது. இதனுல், தந்துகிக் குழாயில் நீர்ம மட்டம் உயர்வது தெரிகிறது. இதற்குக் காரணம் நீர் சவ்வின் வழியாகக் கரைசலினுள் செல்வதாகும்.

கரைசல் நீர்க்க நீர்க்க தந்துகிக் குழாயில் நீர்ம மட்டம் உயர்வது சிறிது சிறிதாகக் குறைந்து, இறுதியில் நின்றுவிடுகிறது. இந்தச் சமநிலை எய்தியதும் உயர்ந்து நிற்கும் நீர்மக் கம்பத்தின் காரணமாகக் கரைசலின் பரப்பில் ஒரு நீர்நிலை அழுத்தம் (hydrostatic pressure) தோன்றுகிறது. பாத்திரத்தில் உள்ள நீரினைப்



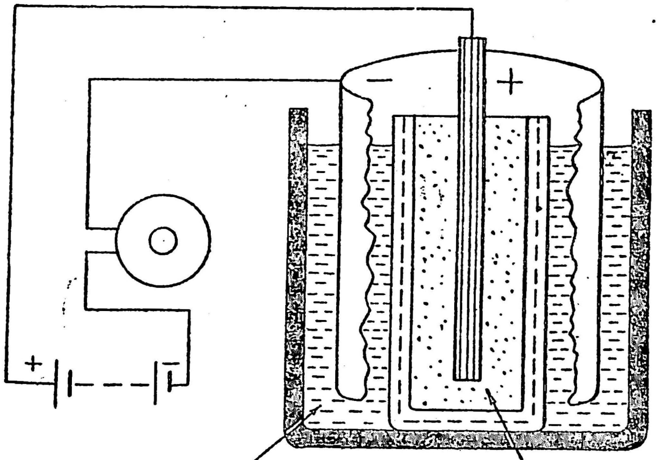
படம் 3·8.
சவ்வூடு பரவல்

பகுத்துக் காணின் அதில் சர்க்கரை சிறிதும் இருப்பதில்லை. இது சவ்வின் வழியாகச் சர்க்கரை ஊடுருவிச் செல்லவில்லை என்பதைக் காட்டுகிறது. இப்படிக் ‘கரைப்பானை ஊடுருவிச் செல்ல அனுமதித்து, கரைபொருளை ஊடுருவிச் செல்ல அனுமதிக்காத சவ்வுகள் ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வுகள்’ (semi-permeable membranes) எனப்படும்.

சவ்வூடு பரவல் என்ற நிகழ்ச்சியைக் கீழ்க்கண்டபடி வரையறுக்கலாம். 'இரண்டு நீர்மங்கள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று பொருத்தமான ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வு ஒன்றினால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும்போது கரைப்பான் கரைசலுக்குள் (அல்லது கரைப்பான் மிக நீர்த்த கரைசலிலிருந்து அதிகச் செறிவுள்ள கரைசலுக்குள்) பாயும் நிகழ்ச்சி சவ்வூடு பரவல்' எனப்படும்.

3·13. ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வு (Semi-permeable Membrane)

சவ்வூடு பரவல் பற்றிய ஆய்வுகள் அனைத்தும் முதலில் விலங்கு சவ்வுகளைப் பயன்படுத்தியே நிகழ்த்தப்பட்டன. 1864-ல் டிராபே (Traube) என்பவர் கனிம வேதியப் பொருள்களைப் பயன்படுத்தியும் ஆய்வுகளை நிகழ்த்தலாம் என்று காட்டினார். எடுத்துக்காட்டாக, காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைட் (copper ferro cyanide), கால்ஷியம் பாஸ்பேட், பிரஷ்ஷியன் நீலம் (prussian blue) போன்ற பொருள்கள் ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வாகப் பயன்படுகின்றன. இவைகளில் காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைட் சவ்வு கீழ்க்கண்டபடி தயாரிக்கப்படுகிறது :



படம் 3·9.

$Cu_2Fe(CN)_6$ சவ்வு தயாரிப்பு.

தாமிர சல்ஃபேட் கரைசல் உள்ள ஒரு நுண்துளை மலிந்த தாமிர பாண்டம் (porous pot) பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோசயனைட் உள்ள

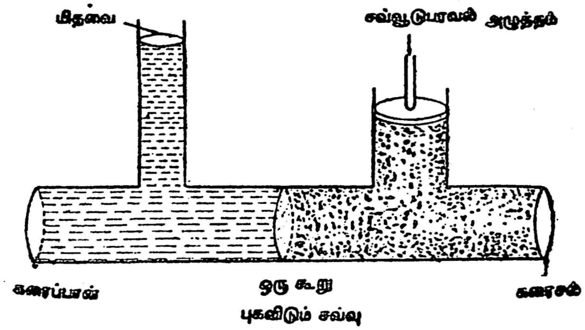
ஒரு பெரிய கலனில் வைக்கப்படுகிறது (படம் 3·10). நுண்துளை மலிந்த பாண்டத்தின் உள்ளும் வெளியும் மின்வாய்த் தண்டுகள் வைக்கப்பட்டு, மின்கலத்துடன் இணைக்கப்பட்டு, மின்னோட்டம் ஏற்படுத்தப்படுகிறது. இதனால், தாமிர சல்ஃபேட் கரைசலில் உள்ள தாமிர அயனிகளும் (Cu^{2+}) ஃபெர்ரோசயனைட் அயனிகளும் [$Fe(CN_6)^{4-}$] எதிர்எதிர்த் திசைகளில் நகர்கின்றன. பாண்டத்தின் நுண்துளைகளில் காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைட் படிவாகத் தோன்றுகிறது.

$$2\,CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow Cu_2Fe(CN)_6 + K_2SO_4$$

பாண்டம் கழுவப்பட்டு ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

3·14. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் (Osmotic Pressure)

படம் 3·10 சித்திரிக்கும் அமைப்பில் கரைப்பானும் கரைசலும் ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வு ஒன்றால் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. இதில் சவ்வூடு பரவல் நிகழவேண்டும்; ஆனால், கரைசலின்மீது அழுத்தத்தை அதிகரித்துக்கொண்டே சென்றால் சவ்வூடு பரவல் ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில் நின்றுவிடும். இதனால் கரைப்பான்,



படம் 3·10.

கரைப்பான் பகுதியிலிருந்து கரைசல் பகுதிக்குச் செல்வதும் நின்றுவிடும் இதனை மிதவைக் காட்டும். இப்படி நிகழவேண்டிய சவ்வூடு பரவலைத் தடுத்து நிறுத்துவதற்குத் தேவையான அழுத்தம் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் எனப்படும்.

‘ ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வினால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கையில் தூய கரைப்பான் கரைசலுக்குள் பாய்வதைத் தடுக்க, கரைசல்மீது

ஏற்படுத்தப்படவேண்டிய அதிகப்படியான அழுத்தம் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்.'

கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்தைவிட அதிகம். எனவே, சமநிலை எய்துதற்காகக் கரைப்பானின் ஆவி சவ்வின் வழியாக ஊடுருவிக் கரைசலின் பக்கம் செல்லும். இதனைக் கரைசலின் பக்கம் அழுத்தத்தை மிகுதிப்படுத்தி, கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும்படி செய்து தடுக்கலாம். இப்படி மிகுதிப்படுத்தப்படும் அழுத்தம் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் ஆகும். எனவே, சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தைக் கீழ்க்கண்ட வகையிலும் வரையறுக்கலாம் :

'கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்தைக் கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாக்க, கரைசலின்மீது ஏற்படுத்தப்பட வேண்டிய அதிகப்படியான அழுத்தம் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்.'

ஒரு கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் வாயு அழுத்தத்தை ஒத்தது. இது கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் செறிவையும், கரைசலின் வெப்பநிலையையும் பொறுத்தது. இது கரைபொருளின் இயல்பையும் சவ்வின் தன்மையையும் பொறுத்ததன்று. இது உடற்கூறு நிகழ்ச்சிகளில் பெரிதும் முக்கியத்துவம் உடையது. விலங்கு, தாவர, மனித செல்களின் (cells) சுவர்கள் ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வினுல் ஆனவை. இவை நீரினைக் கடந்து செல்ல அனுமதிக்கின்றன. ஆனுல், உப்புகளை அனுமதிப்பதில்லை.

3·15. நீர்த்த கரைசல்கள் பற்றிய கொள்கை (Theory of Dilute Solutions)

J.H. வாண்ட் ஹாஃப் (Van't Hoff) என்பவர் வாயுக்களின் பண்புகளும் நீர்த்த கரைசல்களின் பண்புகளும் இணையாக இருப்பதைக் கண்டார். அவர் தம்முடைய ஆய்வின் முடிவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு நீர்த்த கரைசல்கள் பற்றிய ஒரு விதியினை வெளியிட்டார். அதன்படி 'ஒரு கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் அந்தக் கரைசலில் உள்ள கரைபொருள் முழுவதும் கரைசலின் வெப்பநிலையில் வாயுவாக மாற்றப்பட்டு வாயுவின் பருமன் கரைசலின் பருமனுக்குச் சமமாக இருக்கும் போது தோன்றும் அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும்.

நிகழ்த்தப்பட்ட ஆய்வுகள் காட்டிய முடிவுகளுடன் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் பற்றிய சிந்தனையைச் சேர்த்து வாண்ட் ஹாஃப் பின்வரும் விதிகளை வருவித்தார் :

(1) நீர்த்த கரைசல்களின் வாண்ட் ஹாஃப்-பாயில் விதி (Van't Hoff-Boyle's Law of Dilute Solutions): மாறுத வெப்பநிலையில் ஒரு நீர்த்த கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் (π) கரைசலின் பருமனுக்கு (V) எதிர் விகிதத்திலும், கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் செறிவுக்கு நேர் விகிதத்திலும் இருக்கிறது.

$$\pi \propto 1/V \propto C$$

அல்லது

$$\pi V = \text{மாறிலி}$$

(2) நீர்த்த கரைசல்களின் வாண்ட் ஹாஃப்-சார்லஸ் விதி (Van't Hoff-Charles Law of Dilute Solution): மாறுத செறிவு உள்ள கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் (π) அதன் தனி வெப்பநிலைக்கு (absolute temperature, T) நேர் விகிதத்தில் இருக்கிறது.

$$\pi \propto T$$

அல்லது

$$\frac{\pi}{T} = \text{மாறிலி}$$

(3) நீர்த்த கரைசல்களின் வாண்ட் ஹாஃப்-அவோகாட்ரோ விதி (Van't Hoff-Avogadro's Law of Dilute solution): ஒரே மோலார் செறிவுள்ள (molar concentration) வெவ்வேறு கரைபொருள்கள் கரைந்து உண்டான கரைசல்களின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தங்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்கின்றன.

எனவே,

$$\pi \propto n$$

இதில், n = மோல்களின் எண்ணிக்கை/லிட்டர்.

(4) நீர்த்த கரைசல்களின் பொது சமன்பாடு (General Equation for Dilute Solution):

வாண்ட் ஹாஃப்-பாயில் விதி

$$\pi \propto 1/V$$

வாண்ட் ஹாஃப்-சார்லஸ் விதி

$$\pi \propto T$$

வாண்ட் ஹாஃப்-அவோகாட்ரோ விதி

$$\pi \propto n$$

இந்த மூன்று விதிகளையும் இணைப்பின், கிடைப்பது

$$\pi \propto \frac{nT}{V}$$

விகித மாறிலி R-ஐப் பயன்படுத்தி விகிதத்தைச் சமமாக்கின்

$$\pi = \frac{RnT}{V}$$

அல்லது

$$\pi V = RnT$$

$$= nRT$$

இது பொது வாயு சமன்பாட்டை ஒத்திருக்கிறது. இதில் உள்ள R-ன் மதிப்பு வாயு மாறிலி (gas constant) யின் மதிப்பே ஆகும்.

3·16. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தமும் மூலக்கூறு எடையும்: (Osmotic Pressure and Molecular Weight)

நீர்த்த கரைசலின் பொது சமன்பாடு

$$\pi V = nRT$$

இதில்,

$$n = \text{கரைபொருள் மோல்களின் எண்ணிக்கை}$$

$$= \frac{\text{கரைபொருள் எடை } (w_2)}{\text{கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை } (M_2)}$$

எனவே,

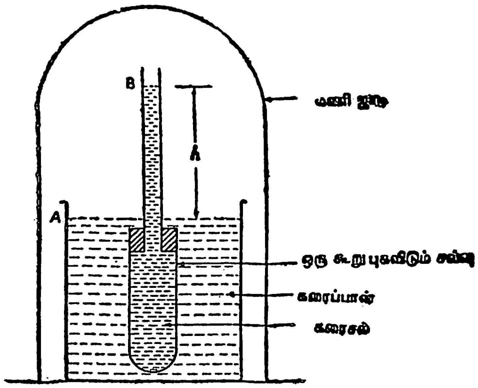
$$\pi V = \frac{w_2}{M_2} RT$$

π, V, w_2, T ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் தெரிந்தால் கரை பொருளின் மூலக்கூறு எடை (M_2) யைக் கணக்கிடலாம்.

$$M_2 = \frac{w_2 RT}{\pi V}$$

3·17. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தமும் ஆவி அழுத்தமும் (Osmotic Pressure and Vapour Prcssure)

சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தைச் சித்தரிக்கப் பயன்படுத்தப்பட்ட சாதனத்தை (படம் 3 10) ஒரு மணிச்சாடியால் மூடி காற்றினை நீக்கி வெற்றிடமாக்கியதாகக் (படம் 3·11) கருதுக.



படம் 3·11.

நீர்மத்தின் பரப்பில் (A) கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் P என்க. உயரம் மிக மிக வளி அழுத்தம் குறைவதுபோல் ஆவி அழுத்தமும் குறைகிறது. எனவே, மணிச்சாடிக்குள் B மட்டத்தில் கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் P_1 என்க, இது A மட்டத்தில் உள்ளதைவிடக் குறைவு. ஆவியின் சராசரி அடர்த்தி (கிராம்/செ.மீ.^{3}) d என்க.

$$\frac{P-P_1}{d} = h \qquad [3·1]$$

சமநிலையில் கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் (π) நீர் நிலையியல் அழுத்தத்திற்குச் (hydrostatic pressure) சமமாகும். நீர்த்த கரைசல்களைப் பொருத்தவரை கரைசலின் அடர்த்தியும் கரைப்பானின் அடர்த்தியும் (s) சமம். எனவே,

$$\pi = hs$$

அல்லது

$$\frac{\pi}{s} = h \qquad [3·2]$$

சமன்பாடுகள் இரண்டையும் [(3·1), (3·2)] ஒப்பிடின்,

$$\frac{P-P_1}{d} = \frac{\pi}{s} \qquad [3·3]$$

$$P - P_1 = \frac{\pi d}{s}$$

இதில், d என்பது ஆவியின் அடர்த்தி. ஆவியின் மூலக்கூறு எடை M என்றும், கிராம் மூலக்கூறு பருமன் (gram molecular volume) V என்றும் கொள்க. பின்,

$$d = \frac{M}{V}$$

பொது சமன்பாடு

$$PV = RT$$

எனவே,

$$V = \frac{RT}{P}$$

எனவே,

$$d = \frac{MP}{RT}$$

d-யின் மதிப்பைச் சமன்பாடு 3·3-ல் நிரப்பின், கிடைப்பது

$$P-P_1 = \frac{\pi MP}{sRT}$$

$$\frac{P-P_1}{P} = \frac{\pi M}{sRT}$$

இதில், M, R, T, s ஆகியவை மாறிலிகள். ஆகையால்

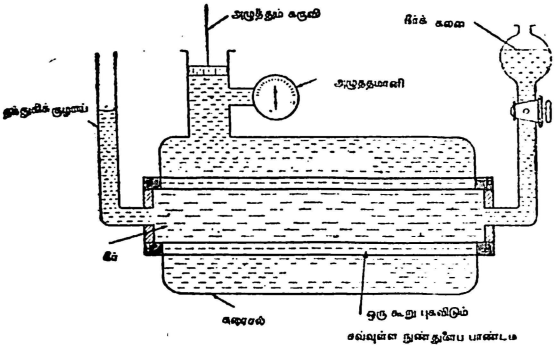
$$\frac{P-P_1}{P} \propto \pi$$

ஒரு நீர்த்த கரைசலில் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தமும் (π) ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பும் (relative lowering ofvapour pressure) ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் இருக்கின்றன.

3·18. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தை அளத்தல் (Measurement of Osmotic Pressure)

பெர்க்லி (Berkeley), ஹார்ட்லி (Hartley) என்ற இருவர் சவ்வூடு பரவல்பற்றிய தங்கள் ஆய்வின்பயனைச் சவ்வூடு

பரவல் அழுத்தத்தை அளப்பதற்கான ஒரு முறையைக் கண்டனர். இது மிகவும் துல்லியமான முறையாகும். இந்த முறையில் பயன் படுத்தப்படும் சாதனம் படம் 3·12ல் சித்திரிக்கப் பட்டுள்ளது. இது இரு பாகங்களால் ஆனது.



படம் 3·12.

பேர்க்லி-ஹார்ட்லி சாதனம்

(1) நுண்துளைப் பாண்டம்: இதன் நுண்துளைகளில் காப்பர் பெர்ரோசயனைட் படிந்துள்ளது. இது ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வாகச் செயல் புரிகிறது. இதனுடன் நீர் மட்டத்தைக் காட்ட ஒரு தந்துகிக் குழாயும் நீருள்ள ஓர் நீர்க் கலனும் இணைக்கப் பட்டுள்ளன.

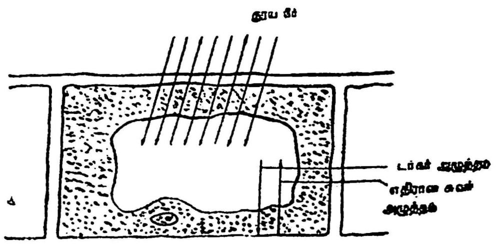
(2) பித்தளைக் கலன்: இதனுள் நுண்துளைப் பாண்டம் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. இதனுடன் அழுத்தத்தை மிகுக்க ஒரு அழுத்தும் கருவியும், அழுத்தத்தை அளக்க ஒரு அழுத்தமானியும் இணைக்கப்பட்டுள்ளன.

தூய நீர் நுண்துளைப் பாண்டத்திலும் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் காணப்படவேண்டிய கரைசல் பித்தளைக் கலனிலும் இட்டு நிரப்பப்படுகின்றன. நுண்துளைப் பாண்டத்தில் உள்ள நீர் சவ்வூடு பரவலால் கரைசலினுள் செல்கிறது. இதனால் தந்துகிக்குழாயில் நீர்மட்டம் குறைகிறது. இப்பொழுது அழுத்தம் கருவியை இயக்கிக் கரைசலின் மீதான அழுத்தத்தை மிகுதியாக்கி தந்துகிக் குழாயில் நீர்மட்டம் நிலையாக இருக்கும்படி செய்யப் படுகிறது. இப்படிக் கரைசல்மீது மிகுதியாக்கப்பட்ட அழுத்தம் அழுத்தமானியில் பார்த்து அறியப்படுகிறது. இந்த அழுத்தம் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்திற்குச் சமம்.

சாதனத்தை ஒரு முறை அமைத்துவிட்டால் இம் முறையில் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தை விரைவாகவும் எளிதாகவும் தீர்மானிக்கமுடியும். இந்த முறை மிகவும் துல்லியமானது எனினும் இந்தச் சாதனம் விரிவானது; விலை உயர்ந்தது. எனவே இதனை ஆய்வகங்களில் சாதாரணமாகப் பயன்படுத்த இயலாது.

3·19. ஐசோடோனிக் கரைசல்கள் : (Isotonic Solutions)

தாவர, விலங்கு செல்களில் உப்பு, சர்க்கரை, கரிம சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் கரைசல்கள் உள்ளன. இந்தச் செல்களின் சுவர்கள் ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வாகச் செயல்படுகின்றன. இந்தச் செல்களில் ஒன்றைத் தூய நீரில் வைத்தால் சவ்வூடு பரவல் காரணமாக நீர் செல்லினுள் செல்லும். இதனால், செல்லினுள் அழுத்தம் மிகும். இப்படிச் சவ்வூடு பரவலால் செல்லினுள் அழுத்தம் மிகுதல் டர்கர் (Turgur) எனப்படும். செல்லில் உள்ள கரைசலின் (சைடோபிளாசம்) செறிவு எப்பொழுதும் சுற்றியுள்ள தூய நீரின் செறிவுக்குச் சமம் ஆவதில்லை. எனினும், டர்கர் அழுத்தத்திற்கு (Turgur pressure) எதிராக ஏற்படும் செல் சுவர் அழுத்தத்தால் சவ்வூடு பரவல் நிற்கும் (படம் 3·13).



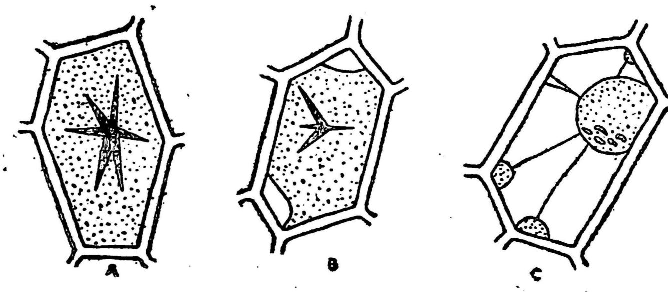
படம் 3·13.

ஒரு புதிய செல்லில் டர்கர் அழுத்தத்தால் செல்லில் உள்ள பொருள் சுவரில் அழுத்துகிறது (படம் 3·14A). இந்தச் செல் 7·5% சர்க்கரைப் கரைசலில் (இதன் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் செல்ரசத்தின் அழுத்தத்தைவிட மிகுதி) வைக்கப்பட்டால் செல்லிலிருந்து நீர் வெளியேறுகிறது. இதனால், செல்பொருள் சுருங்குகிறது (படம் 3·14B). இப்படிச் செல்பொருள் சிறிது சிறிதாகச் சுருங்குதல் பிளாஸ்மாலிஸிஸ் (plasmolysis) எனப்படும்.

ஒரே வகையான செல்களை வெவ்வேறு வகையான கரைசல்களில் வைப்பின் பிளாஸ்மாலிஸிஸ் செறிவு மிகுந்த கரைசல்களில் நிகழும்; செறிவு குறைந்த கரைசல்களில் நிகழாது. ஒரு

குறிப்பிட்ட செறிவில் பிளாஸ்மாலிஸிஸ் நிகழ்தல் துவங்கும் அல்லது நிற்கும். இந்தச் செறிவுள்ள கரைசல் செல்ரசம் உண்டாக்கும் அழுத்தத்திற்குச் சமமான அழுத்தத்தை உண்டாக்குகிறது. எனவே, இக்கரைசல் செல்ரசத்துடன் ஒப்பிடின் ஐசோடோனிக் கரைசல் (isotonic solution) எனப்படும்.

'ஒரே செறிவுள்ள, இதனால் ஒரே சவ்வூடு பரவல் அழுத்தமுள்ள கரைசல்கள் ஐசோடோனிக் கரைசல்கள்' எனப்படும்.



படம் 3·14.

பிளாஸ்மாலிஸிஸ்.

பிளாஸ்மாலிஸிஸ் என்ற நிகழ்ச்சியைப் பயன்படுத்தி இரண்டு கரைசல்களின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தங்கள் ஒப்பிடப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, தாவரச்செல்களை இரண்டு ஆய்விற்குரிய கரைசல்களில் (X, Y) வைத்து, ஒவ்வொரு கரைசலும் பிளாஸ்மாலிஸிஸ் நிற்கும்வரை நீரால் நீர்க்கப்படும். இப்படிக் கிடைக்கும் நீர்த்த கரைசல்கள் இரண்டும் ஐசோடோனிக் கரைசல்கள். இவைகளில் கரைசல் X இரு மடங்கு நீர்க்கப்பட்டதாகவும், கரைசல் Y மும்மடங்கு நீர்க்கப்பட்டதாகவும் கொள்க. இதிலிருந்து கரைசல் Y கரைசல் X-ஐவிட $\frac{3}{2}$ மடங்கு செறிவு மிக்கது என்பதும் Y-ன் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் கரைசல் X-னுடையதைவிட 3 மடங்கு என்பதும் தெரிகிறது.

n_1 n_2 மோல் கரைபொருள்கள் முறையே V_1, V_2 லிட்டர் கரைசல்களில் இருக்கும் இரண்டு கரைசல்களை (I, II) கருத்தில் கொள்க. இவைகளின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் முறையே π_1, π_2 என்க. ஒரே வெப்பநிலை (T)யில் கரைசல் சமன்பாடு

$$\pi V = nRT$$

எனவே, கரைசல் I-க்கு

$$\pi_1 V_1 = n_1 RT$$

அல்லது

$$\pi_1 = \frac{n_1}{V_1} RT$$

கரைசல் II-க்கு

$$\pi_2 V_2 = n_2 RT$$

அல்லது

$$\pi_2 = \frac{n_2}{V_2} RT$$

இரண்டு கரைசல்களும் ஐசோடோனிக் கரைசல்கள் எனின்,

$$\pi_1 = \pi_2$$

எனவே,

$$\frac{n_1}{V_1} RT = \frac{n_2}{V_2} RT$$

அல்லது

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}.$$

இதில், எவையேனும் மூன்று தெரிந்தால் தெரியாத நான்காவது அளவினைக் கணக்கிடலாம். இவைகளில்

$$n_1 = \frac{w_1}{M_1}$$

$$n_2 = \frac{w_2}{M_2}$$

எனவே,

$$\frac{w_1/M_1}{V_1} = \frac{w_2/M_2}{V_2}$$

இதில், எவையேனும் ஐந்து அளவுகள் தெரிந்தால் தெரியாத ஆறுவது அளவினைக் கணக்கிடலாம். எனவே, இந்தத் தொடர்புகள் பொதுவாகக் கரைபொருள்களின் மூலக்கூறு எடைகளைக் கணக்கிடப் பயன்படுகின்றன.

3·20. இயல்பற்ற மூலக்கூறு எடைகள் (Abnormal Molecular Weights)

கரைசலில் உள்ள ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடை பல முறைகளால் தீர்மானிக்கப்படுகின்றது. இப்படித் தீர்மானிக்கப் பட்ட எடையும் இயல்பான மூலக்கூறு எடையும் (அதாவது வாய்பாடு எடை) எப்போதும் ஒன்றாக இருப்பதில்லை. இந்த வேறுபாடு கீழ்க்காணும் ஏதாவது ஒன்றின் காரணமாக இருக்கலாம்.

(அ) இலட்சிய நடப்பிலிருந்து விலக்கம் (அதாவது கரைசல் ரவுல்ட் விதிக்குக் கட்டுப்படாமை) ;

(ஆ) கரைபொருள் மூலக்கூறுகள் இணைதல்;

(இ) கரைபொருள் மூலக்கூறுகளின் பிரிகை.

பொதுவாக, மூலக்கூறுகள் இணையின் தீர்மானிக்கப்படும் மூலக்கூறு எடை இயல்பான மூலக்கூறு எடையைவிட அதிக மாக இருக்கும். மாறாக, மூலக்கூறுகளின் பிரிகை நிகழின் தீர்மானிக்கப்படும் மூலக்கூறு எடை இயல்பான மூலக்கூறு எடையைவிடக் குறைவாக இருக்கும்.

கரைபொருள் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையில் ஏற்படும் ஹைட் ரஜன் பிணைப்பின் காரணமாக மூலக்கூறுகள் இணைதல் ஏற்படு கிறது. எனவே, இணைதல் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினை ஏற்படுத் தும் திறன் உடைய சேர்மங்களில் காணப்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டுகள் : பினால்கள், கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள்.

பென்சோயிக் அமிலம்(benzoic acid)பென்சீனில் இரட்டை மூலக்கூறுகளாக நிலவுகிறது. இம்மாதிரிப் பொருள்களின் தீர்மானிக்கப்படும் மூலக்கூறு எடை இயல்பு மூலக்கூறு எடையை விட மிகுதியாக இருக்கும். எனவே, பென்சீனில் கரைந்துள்ள பென்சோயிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு எடை 244 இருக்கும். இது அதன் வாய்பாடு எடை (122) யைவிட இரு மடங்காகும்.

எளிதில் மின் பகுபடுபொருள்களின் (எடுத்துக்காட்டுகள்: வீரியமுள்ள அமிலங்கள், வீரியமுள்ள காரங்கள், உப்புகள்) மூலக்கூறு எடைகளைக் கரைசல்களில் தீர்மானிப்பின் அவை வாய்பாடு எடையைவிட மிகக் குறைவாக இருப்பது தெரிகிறது. இதற்குக் காரணம் அவை அயனிகளாகப் பிரிகை அடைவ

தாகும். எடுத்துக்காட்டாக நீரில் கரைந்துள்ள பொட்டாசியம் குளோரைடு. இது பொட்டாசியம் (K^+), குளோரைடு (Cl^-) அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது.

$$KCl \text{ (திண்மம்)} = K^+ + Cl^- \text{ (கரைசல்)}$$

இப்படி ஒரு மூலக்கூறு கரைசலில் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அயனிகளாக நிலவுகிறது. இதனால் தீர்மானிக்கப் படும் மூலக்கூறு எடை வாய்பாடு எடையைவிடக் குறைவாக இருக்கிறது.

இணைதல் அல்லது பிரிகையின் அளவு 'வான்ட் ஹாஃப் காரணி' (Van't Hoff factor) i-யைப் பயன்படுத்தி இயம்பப்படும்.

$$i = \frac{\text{வாய்பாடு எடை}}{\text{தீர்மானிக்கப்பட்ட மூலக்கூறு எடை}}$$

இணைதல் நிகழின் i-ன் மதிப்பு ஒன்றைவிடக் குறைவாகும். பிரிகை நிகழின் i-ன் மதிப்பு ஒன்றைவிட அதிகமாகும்.

இணைதல் $i > 1$

பிரிகை $i < 1$.

வினாக்கள்

1. ஒரு மின்பகுளி, பிரிகையுறும் விகிதம் என்பதன் பொருள் என்ன? இது சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தின் அளவிலிருந்து எப்படிக் கணக்கிடப்படுகிறது என்பதைக் காட்டுக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '60]

2. கரைசலில் உள்ள ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடையைத் தீர்மானிப்பதற்கான ஏதாவது இரண்டு முறைகளை விவரிக்க கரைப்பானில் கரைந்துள்ள ஒரு பொருள் ஒரு வாயுவைப் போல் நடக்கிறது என்ற கூற்றை எண்பிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '61]

3. சவ்வூடு பரவல், சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் என்ற சொற்கள் குறிப்பது என்ன? கரும்புச் சர்க்கரையில் நீர்த்த கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தை எப்படி அளப்பது என்பதை விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '61]

4. ஒரு மின்பகுளி பிரிகையுறும் விகிதம் என்பதன் பொருள் என்ன? இது சோடியம் குளோரைடு நீர்க்கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தின் அளவிலிருந்து எப்படிக் கணக்கிடப்படுகிறது? என்பதைக் காட்டுக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '62]

5 உறைநிலைத் தாழ்வு முறையில் ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடை தீர்மானிக்கப்படுவதை விவரிக்க.

2·000 கிராம்கள் எடையுள்ள குளுகோஸ் 100 கிராம் நீரில் கரைக்கப்படுகிறது. இதனால் கரைசலின் உறைநிலை —0·21°C ஆகக் குறைகிறது. 1000 கிராம் நீரின் உறைநிலை மாறிலி 1·86 எனின், குளுகோஸின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

[செ. ப., செப்டம்பர் '62]

6. எளிதில் ஆவியாகாத கரைபொருள்களின் மூலக்கூறு எடையைத் தீர்மானிப்பதற்காக இரண்டு முறைகளை விவரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '63]

7. ஒரு சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடையைத் தீர்மானிப்பதற்கான பல்வேறுபட்ட முறைகள் பற்றிக் கூறுக. மூலக்கூறு எடை ஏன் இயல்பற்றதாக (abnormal) இருக்கிறது? என்பதை விளக்குக.

[செ. ப., செப்டம்பர் '63]

8. ஒரு கரைப்பானின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி (cryoscopic constant) பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

[செ. ப., செப்டம்பர்'64]

9. ஒரு கரைப்பானின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி என்பதன் பொருள் என்ன? ஒரு கரைபொருளைச் சேர்ப்பதால், கரைப்பானின் உறைநிலையில் ஏற்படும் தாழ்வு எப்படித் துல்லியமாக அளக்கப்படுகிறது? இந்த அளவிலிருந்து கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை எப்படிக் கணக்கிடப்படு கிறது?

[செ. ப., செப்டம்பர் '65]

10. எளிதில் ஆவியாகாத கரைபொருள் ஒன்றை ஒரு கரைப்பானில் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு நீர்மத்தின் கொதிநிலை ஏற்றத்துடன் தொடர்புடையது என்பதைக் காட்டுக.

0·6°C கொதிநிலை ஏற்றம் ஏற்பட நீருடன் சேர்க்கப்பட வேண்டிய குளுகோஸின் (மூலக்கூறு எடை=180) எடை

எவ்வளவு? (நீரின் நிலை ஏற்ற மாறிலி=0·51°/1000 கிராம்.)

[செ. ப., செப்டம்பர் '66]

11. ரவுல்ட் விதியைக் கூறுக. இந்த விதி மூலக்கூறு எடையைத் தீர்மானிக்க எப்படிப் பயன்படுகிறது என்பதை விளக்குக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '67]

12. உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி (cryoscopic constant) பற்றி விளக்குக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '67]

13. ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடையைத் துல்லியமாகத் தீர்மானிக்கப் பயன்படும் உறைநிலைத் தாழ்வு முறையை விவரிக்க. [செ. ப., செப்டம்பர் '67]

14. எளிதில் ஆவியாகாத ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறியப் பயன்படும் முறைகள் யாவை? அவைகளில் ஒரு முறையை விளக்கமாக விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '68]

15. சவ்வூடு பரவல் பற்றி விவரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '69]

16. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தில் இருந்து ஒரு மின்பகுளியின் பிரிகையுறும் விகிதம் எப்படித் தீர்மானிக்கப்படுகிறது?

[செ. ப., ஏப்ரல் '69]

4. அணுவின் அமைப்பு
(Atomic Structure)

4·1. அணுவின் அமைப்பு (Atomic Strutcture)

அணு என்பது மையத்தில் அமைந்த நேர்மின் சுமை (positive charge) உடைய உட்கருவால் ஆனது. உட்கருவின் பருமன் அணுவின் பருமனுடன் ஒப்பிடின் மிகச் சிறியதாகும். எனினும், இதனுள் அணுவின் பொருண்மை(mass)முழுவதும் கிட்டத்தட்ட அடங்கியுள்ளது. இதனைச் சுற்றி எதிர்மின் சுமை உடைய எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை உட்கருவின் நேர்மின் சுமையை நடுநிலையாக்கப் போதுமானதாக இருக்கும். உட்கரு நேர்மின் சுமை உடைய 'புரோட்டான்கள்' என்னும் துகள்களாலும், 'நியூட்ரான்கள்' என்னும் மின் சுமையற்ற துகள்களாலும் ஆனது. புரோட்டான், நியூட்ரான், எலக்ட்ரான் போன்ற துகள்கள் அணுவின் துகள்கள் எனப்படும்.

4·2. அணுவின் துகள்கள் (Sub-atomic Particles)

அணுவின் சிறிய, அணுவினுள் அடங்கியிருக்கும் அணுவின் துகள்கள் ஏறத்தாழ முப்பது இருப்பது இதுவரை நிகழ்ந்த ஆய்வுகளின் முடிவால் தெரிந்துள்ளது. இவைகளில் பெரும்பாலனவை நிலைத்துவம் இல்லாதவை; சில நொடியிலும் குறைந்த நேரம்கூட நிலைத்திருக்கும் திறன் இல்லாதவை.

அணுவின் துகள்களில் மூன்று வகைத் துகள்கள் மிகவும் அடிப்படைத் துகள்களாகக் கருதப்படுகின்றன. அவை பின்வருமாறு:

(அ) எலக்ட்ரான் (Electron)
(ஆ) புரோட்டான் (Proton)
(இ) நியூட்ரான் (Neutron)

தனிமங்களின் அணுக்கள் அனைத்தும் இந்த மூன்று வகைத் துகள்களால் ஆக்கப்பட்டுள்ளன.

4·3. அணுத் துகள்களின் சிறப்பியல்புகள் (Characteristics of sub-atomic Particles)

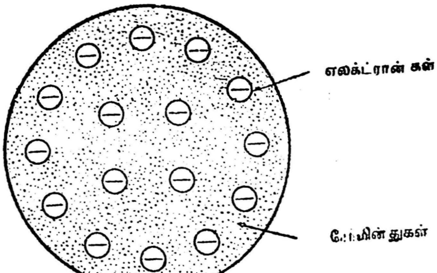
எலக்ட்ரான் என்பது மிகமிகச் சிறிய, எதிர்மின் சுமை உடைய துகள் ஆகும். இதன் உண்மையான பொருண்மை (mass) ஏறத்தாழ 9×10^{-28} கிராம். இது ஹைட்ரஜன் அணுவின் பொருண்மையில் 1/1838 பங்காகும். இதன் உண்மையான மின் சுமை $4 \cdot 8 \times 10^{-10}$ e.s.u. ஒரு எலக்ட்ரானின் இந்த மின் சுமை பொதுவாக —1 என்று குறிக்கப்படுகிறது.

புரோட்டான் என்பது நேர்மின் சுமை உடைய துகள் ஆகும். இதன் உண்மையான பொருண்மை $1 \cdot 67 \times 10^{-24}$ கிராம். இது ஹைட்ரஜன் அணுவின் பொருண்மையில் 1837/1838 பங்காகும். அதாவது ஹைட்ரஜன் அணுவின் பொருண்மையும், புரோட்டானின் பொருண்மையும் கிட்டத்தட்ட சமமாகும். ஒரு புரோட்டானின் மின் சுமை + 1 என்று குறிக்கப்படுகிறது.

நியூட்ரான் என்பது மின் சுமையற்ற துகள் ஆகும். இதன் பொருண்மை புரோட்டானின் பொருண்மைக்குக் கிட்டத்தட்ட சமம். எலக்ட்ரான், புரோட்டான், நியூட்ரான் ஆகிய மூன்று துகள்களின் சிறப்பியல்புகளைக் கீழ்க்கண்டுள்ளபடி தொகுக்கலாம்.

	பொருண்மை (ஏறத்தாழ)	மின் சுமை	
எலக்ட்ரான்	1/1838	எதிர்மின் சுமை	சமம்.
புரோட்டான்	1	நேர்மின்சுமை	சமம்.
நியூட்ரான்	1	இல்லை.	

4·4. தாம்சனின் அணு மாதிரி (Thomson's Atom Model)



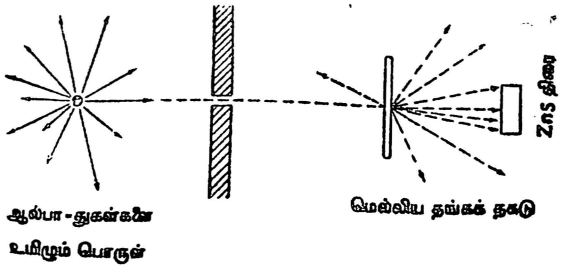
படம் 4 1.
தாம்சனின் அணு மாதிரி

J. J. தாம்சன் என்னும் அறிவியல் வித்தகர் முதன்முதலில் அணுவின் அமைப்புப்பற்றிய ஓர் எளிய சித்தரிப்பைத் தந்தார். அது படம் 4·1-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதில் ஓர் அணுவின் நேர்மின் சுமை 10^{-8} செ.மீ. விட்டம் உள்ள ஒரு கோளம்(sphere) முழுவதும் சீராகப் பரவியிருப்பதாகவும், அதில் எதிர்மின் சுமை உடைய எலக்ட்ரான்கள் சிதறி இருப்பதாகவும் சித்தரித்தார். இது உண்மையில் ஒரு சீரற்ற சித்தரிப்பாகும். இதனைத் திருத்தி புதிய வடிவம் தந்தார் ருதர்∴போர்டு என்பவர்.

4·5. ருதர்∴போர்டின் ஆய்வு (Rutherford's Experiment)

சில குறிப்பிட்ட கதிரியக்கப் பொருள்கள் ஆல்∴பா துகள்களை (α-particles) உமிழ்கின்றன. இந்தத் துகள்கள் ஒவ்வொன்றும் இரண்டு நியூட்ரான்களாலும், இரண்டு புரோட்டான்களாலும் ஆனது. எனவே, ஓர் ஆல்∴பா துகளின் பொருண்மை நான்கு ஆகும். மின் சுமை +2 ஆகும்.

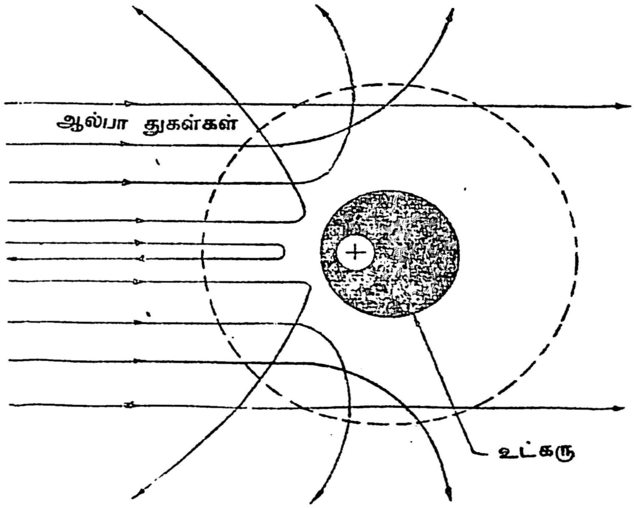
1911-ல் சர் ருதர்∴போர்ட் (Sir Rutherford) விரைந்து பாயும் ஆல்∴பா துகள்களால் தங்கம், பிளாட்டினம், வெள்ளி, தாமிரம் ஆகியவற்றின் மெல்லிய தகடுகளைத் (தடிப்பு=0·00004 செ.மீ.) தாக்கினர்.



படம் 4·2.
ருதர்∴போர்டின் ஆய்வு.

இந்த ஆய்வில் பெரும்பான்மையான ஆல்∴பா துகள்கள் தகட்டின் வழியாகச் சிறிதும் விலக்கம் அடையாமல் ஊடுருவிச் சென்றன (படம் 4.3). இது ஓர் அணு பெரும்பாலும் வெற்றிடத் தால் ஆனது என்பதைக் காட்டியது. சில துகள்கள் சிறிது விலக்கம் அடைந்தன. மிகச் சில துகள்கள் (100,000-ல் 1) 90° அல்லது அதற்குமேல் விலக்கம் அடைந்தன. இது அணுக்களில் நேர்மின் சுமை உடைய உட்கருக்கள் உள்ளன என்பதையும்,

உட்கருவின் அளவு மிகமிகச் சிறியது என்பதையும் அணுவின் பெரும் பகுதி வெற்றிடம் என்பதையும் காட்டிற்று.



படம் 4·3.

பொருளால் ஆல்ஃபா துகள்கள் சிதறுதல்.

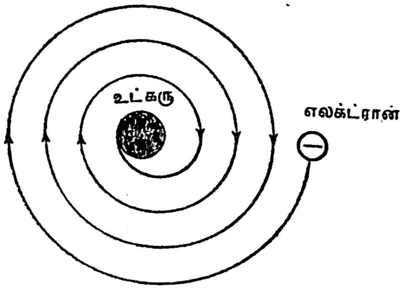
4·6. ருதர் ஃபோர்டின் அணு மாதிரி (Rutherford's Atom Model)

மேற்கண்ட ஆய்வில் கிடைத்த முடிவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு ருதர் ஃபோர்ட் அணுவின் அமைப்புப்பற்றிய ஒரு மாதிரியைத் தந்தார். அதன்படி அணு என்பது மையத்தில் அமைந்த, நேர்மின் சுமை உடைய, சிறிய, கனமான உட்கருவால் (nucleus) ஆனது. இந்த உட்கருவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான்கள் சுழன்று கொண்டிருக்கின்றன. உட்கருவைச் சுற்றிச் சுழலும் இந்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை உட்கருவில் உள்ள நேர்மின் சுமைகொண்ட புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம். எலக்ட்ரான்களும், புரோட்டான்களும் மின்நிலையியல் கவர்ச்சியால் (electrostatic attraction) கட்டுண்டிருக்கின்றன. மேலும், அணுவின் பெரும்பகுதி வெற்றிடத்தால் ஆனது. அணுவின் பொருண்மையால் மிகப் பெரும்பகுதி உட்கருவில் மையம் கொண்டுள்ளது.

ருதர் ஃபோர்டின் இந்த அணு மாதிரி பரிதிக் குடும்ப அமைப்பை (Solar system) ஒத்துள்ளது. பரிதியைச் சுற்றிக்

கோள்கள்(Planets)சுழல்வதுபோல் உட்கருவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான்கள் சுழல்கின்றன. ருதர்ஃபோர்டின் அணு மாதிரி பெரிதும் ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டது. எனினும், முழுமை பெறாமல் திருத்தப்படவேண்டிய நிலையில் இருந்தது.

மின் இயக்கவியல் (electro dynamics) தத்துவங்களின்படி சுழலும் மின் சுமைகள் (electric charge) மின்காந்த அலைகளை (electro-magnetic waves) உமிழும். எனவே, எதிர்மின் சுமை உடைய எலக்ட்ரான்கள் உட்கருவைச் சுற்றிச் சுழலும்போது தொடர்ந்து மின்காந்த அலைகளை உமிழவேண்டும். இதன் விளைவாக எலக்ட்ரான்கள் ஆற்றலைச் சிறிது சிறிதாக இழந்து, உட்கருவை நோக்கிச் சிறிது சிறிதாக நகர்ந்து இறுதியில் உட்கருவில் விழவேண்டும். இதனைப் படம் 4.4 சித்தரிக்கிறது.



படம் 4·4.

ஆற்றலை இழந்து எலக்ட்ரான் சுருள் பாதையில் இயங்கி உட்கருவில் விழ்தல்.

ருதர்ஃபோர்ட் சித்தரித்தபடி அணுவின் அமைப்பு இருக்குமானால் அதற்கு நிலைத்த தன்மை இருக்கமுடியாது. எனவே, குறை உடைய ருதர்ஃபோர்டின் அணு மாதிரி திருத்தப்படவேண்டும் என்ற நிலை முகிழ்ந்தது. அதனைப் புரட்சிகரமான எண்ணத்தைப் புகுத்தித் துணிவோடு திருத்தினார் நீல்ஸ் போர் (Niels Bohr) என்னும் டேனிஷ் நாட்டு அறிவியல் அறிஞர்.

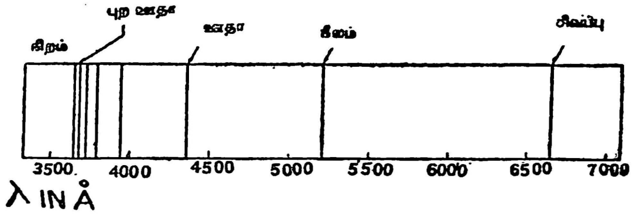
4·7. அணுக்களின் கோட்டு நிறமாலை (Line Spectra of Atoms)

ஒரு திண்மப் பொருளை (solid) ஒரு சுடர் கொண்டோ மின்வில் சுடர் (electric arc) கொண்டோ மிக உயர்ந்த வெப்பநிலைக்கு வெப்பப்படுத்தினால் அது ஒளியை உமிழும். அந்த ஒளியின் கதிர்களை ஒரு நிறமாலை வரைவியின் (spectrograph) வழியாகச் செலுத்தின் ஒரு தொடர்ச்சியான நிறமாலை (continuous spectrum) கிடைக்கும். திண்மப் பொருளுக்குப் பதில்

ஒரு வாயுவை ஒளிரும்படி வெப்பப்படுத்தினால் கீழ்க்காணும் இரண்டு வகையில் ஏதேனும் ஒருவகை நிறமாலை கிடைக்கும்.

(*i*) கோட்டு நிறமாலை (Line Spectra),
(*ii*) பட்டை நிறமாலை (Band Spectra).

இவை இரண்டில் கோட்டு நிறமாலை அணுக்களால் உமிழப் படுகின்றது. இவைகளில் இந்தப் பகுதிக்குத் தேவையானது கோட்டு நிறமாலை மட்டும் ஆகும்.



படம் 4·5.
ஹைட்ரஜனின் நிறமாலை.

ஹைட்ரஜன் வாயுவை வெப்பப்படுத்திக் கிடைக்கும் நிற மாலையில் பார்வைக்குப் புலனாகும் பகுதியில் (visible region) நான்கு தெளிவான கோடுகள் இருக்கின்றன (படம் 4.5).

4·8. போர் கொள்கை (Bohr Theory)

கிடைத்த ஹைட்ரஜன் நிறமாலையை விளக்குவதற்காக நீல்ஸ் போர் கீழ்க்காணும் புனைவுகளைக் கற்பிதம் செய்துகொண் டார்.

(1) உட்கருவைச் சுற்றிச் சில குறிப்பிட்ட வட்டங்களில் அல்லது ஆற்றல் மட்டங்களில் (energy levels) சுழலும் எலக்ட் ரான்கள் மின்காந்த அலைகளை உமிழ்வதில்லை. இதனால், எலக்ட் ரான்கள் ஆற்றலை இழப்பதில்லை.

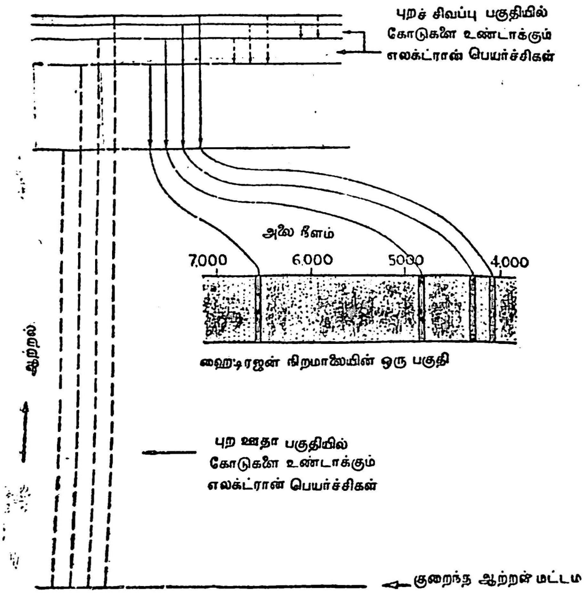
(2) உட்கருவில் இருந்து வட்டப்பாதை அல்லது ஆற்றல் மட்டம் தூரத்தில் அமைய அமைய அதில் சுற்றும் எலெக்ட்ரான் களின் ஆற்றல் மிகுதியாகும்.

(3) நிறமாலையில் உள்ள ஒவ்வொரு கோடும் உட்கருவி லிருந்து எட்ட அமைந்திருக்கும் ஆற்றல் மட்டத்தில் உள்ள ஒரு எலெக்ட்ரான் (எலக்ட்ரானின் ஆற்றல் E_2) உட்கருவிற்கு

அண்மையில் அமைந்திருக்கும் ஆற்றல் மட்டத்திற்கு (எலெக்ட்ரானின் ஆற்றல் E_1) தாவுவதால் ஏற்படுகிறது. இப்படித் தாவும் போது எலெக்ட்ரான் அதிக ஆற்றலை ($E_1—E_2$) குறிப்பிட்ட அலை நீளம் (wave length) உள்ள கதிர்வீச்சாக உமிழ்கிறது.

4·9. அணு ஆற்றல் மட்டங்கள் (Atomic Energy Levels)

வெவ்வேறு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கு இடையில் உள்ள ஆற்றல் வேறுபாட்டை நிறமாலைக் கோடுகளின் அலை நீளங்களிலிருந்து கணக்கிடலாம். எனவே, ஆற்றல் மட்டங்களின் விளக்கப் படத்தை எளிதாக ஆக்கலாம். படம் 4·6 ஹைட்ரஜன் அணுவில் ஏற்படும் எலக்ட்ரான் மாற்றங்களையும், அதனால் நிறமாலையில் ஏற்படும் கோடுகளையும், ஆற்றல் மட்டங்களையும் காட்டுகிறது. படத்தில் அம்புக் குறிகள் ஒரு குறிப்பிட்ட எலக்ட்ரான் மாற்றத்தில் உமிழப்படும் ஆற்றலின் அளவைக் குறிக்கின்றன. உமிழப்படும் ஆற்றல் மிகுதியாயின் கதிர்வீச்சின் அதிர்வு எண் மிகுதி



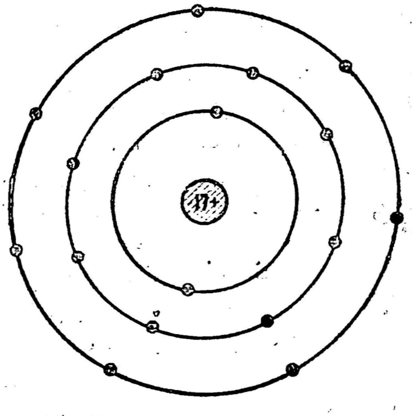
படம் 4·6.

ஹைட்ரஜனுக்கான ஆற்றல் மட்டங்களின் விளக்கப்படமும், அதன் தொடர்பான நிறமாலையின் ஒரு பகுதியும்.

யாக இருக்கும். எனவே, அலைநீளம் குறைவாக இருக்கும். புள்ளிக் கோடுகள் நிகழக்கூடிய மற்ற வகையான மாற்றங்களைக் குறிக்கின்றன.

4·10. போர் அணு மாதிரி (Bohr Atom Model)

ஹைட்ரஜனின் நிறமாலையை விளக்கத் தந்த முற்கோள்களை அடிப்படையாகக் கொண்டு நீல்ஸ் போர் அணுவின் அமைப்புப் பற்றிய மாதிரி ஒன்றைத் தந்தார். அதில் எலக்ட்ரான்கள் உட்கருவைச் சுற்றி வெவ்வேறு தூரங்களில் அமைந்த ஆற்றல் மட்டங்களில் சுழல்கின்றன. அப்படி ஒரு குறிப்பிட்ட மட்டத்தில் ஒரு எலக்ட்ரான் சுழலும்போது அது ஆற்றலை இழப்பதோ அல்லது பெறுவதோ இல்லை. ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டமும் அதிக பட்சமாக ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையுள்ள எலக்ட்ரான்களையே கொண்டிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, உட்கருவிற்கு அண்மையில் இருக்கும் முதல் மட்டம் இரண்டு எலக்ட்ரான்களையும், இரண்டாவது மட்டம் எட்டு எலக்ட்ரான்களையும் கொண்டிருக்கும். ஒவ்வொரு மட்டத்தின் அதிக அளவு கொள்திறன் கீழ்க்கண்டதாகும்.



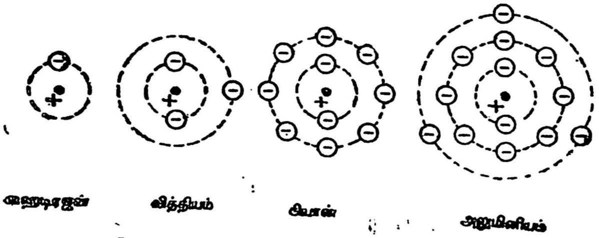
படம் 4·7.

குளோரின் அணுவின் அமைப்பு.

முதல் மட்டம்	2	நான்காவது மட்டம்	32
இரண்டாவது மட்டம்	8	ஐந்தாவது மட்டம்	50
மூன்றுவதுமட்டம்	18		

எடுத்துக்காட்டாக, குளோரினின் அணு அமைப்புப் படம் 4·7-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதில் முதல் மட்டத்தில் இரண்டு எலக்ட்ரான்களும், இரண்டாவது மட்டத்தில் எட்டு எலக்ட்ரான்களும், மூன்றாவது மட்டத்தில் ஏழு எலக்ட்ரான் களும் உள்ளன.

இதுபோல் மற்ற சில அணுக்களின் அமைப்புக் கீழ்க்காண்ப தாகும் (படம் 4·8).



படம் 4·8.

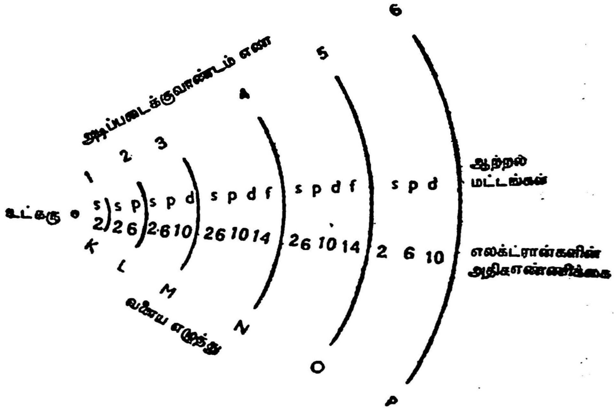
4·11. எலக்ட்ரான்கள் அமைப்பு (Electronic Configuration)

போர் காட்டிய அணு மாதிரியில் இருந்து ஓர் அணுவில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஆற்றலால் வேறுபட்ட பல மட்டங்கள் அல்லது வளையங்களில் அமைக்கப்பட்டிருப்பதைக் கண்டோம். உட்கருவிற்கு அண்மையில் இருக்கும் முதல் வளையம் (orbit) அல்லது ஆற்றல் மட்டம் K வளையம் எனப்படும். இதுபோல் அடுத்தடுத்த வளையங்கள் முறையே L, M, N, O வளையங்கள் எனப்படும், இந்த வளையங்கள் அனைத்தும் முறையே 1, 2, 3,4,5 என்ற எண்களாலும் குறிக்கப்படும். இந்த எண்கள் (n) அடிப் படை குவாண்டம் எண்கள் (principal quantum numbers) எனப் படும். இந்த ஆற்றல் மட்டங்கள் அல்லது வளையங்கள் மேலும் பல உள் வளையங்களாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. இந்த உள் வளையங்கள் s, p, d, f என்ற குறியீடுகளால் குறிக்கப்படும். ஒவ்வொரு மட்டத்திலும் இருக்கும் உள் வளையங்களின் எண் ணிக்கை n ஆகும். எடுத்துக்காட்டு : K வளையம் ($n=1$); இதில் ஒரே ஓர் உள் வளையம் (s) தான் இருக்கும். இதுபோல் L வளையம் ($n=2$). இதில் இரண்டு உள் வளையங்கள் (s,p) இருக்கும். அடுத்து M வளையம் ($n=3$). இதில் மூன்று உள் வளையங்கள் (s, p, d) இருக்கும். அடுத்து N வளையம் ($n=4$). இதில் நான்கு உள்

வளையங்கள் (*s*, *p*, *d*, *f*) இருக்கும். இந்த உள் வளையங்கள் ஒவ்வொன்றின் எலக்ட்ரான் கொள்திறன் கீழ்க்காண்பதாகும்.

உள் வளையம்	எலக்ட்ரான் கொள்திறன்
s	2
p	6
d	10
f	14

ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டம் அல்லது வளையத்தில் இருக்கும் உள் வளையங்களையும், அவைகளில் இருக்கக்கூடிய எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையையும் படம் 4·9 காட்டுகிறது.



படம் 4·9.

அணுவில் இருக்கும் உள் வட்டங்களும் அவைகளில் கொள்ளக்கூடிய எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும்.

உட்கருவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான்கள் அமையும் விதம் அணுவின் எலக்ட்ரான்கள் அமைப்பு எனப்படும். ஒரு தனிமத்தின் பௌதிக வேதிப் பண்புகள் அதன் அணுவில் எலக்ட்ரான்கள் அமைந்திருக்கும் விதத்தைப் பொறுத்தன. குறிப்பாக, வெளிவட்டத்தில் அமைந்திருக்கும் எலக்ட்ரான்கள் தனிமத்தின் இணைதிறனைத் தீர்மானிக்கின்றன. எனவே, வெளிவட்டத்தில் அமைந்திருக்கும் எலக்ட்ரான்கள் இணைதிற எலக்ட்ரான்கள் (valency electrons) எனப்படும். அட்டவணை 4·1 அனைத்துத் தனிமங்களின் எலக்ட்ரான்கள் அமைப்பைத் தருகிறது.

அட்டவணை 4·1—அணுக்களில் எலக்ட்ரான்கள் அமைப்பு

அணு எண்	தனிமம்	K	L		M			N				O				P				Q
		s	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*
1.	H	1																		
2.	He	2																		
3.	Li	2	1																	
4.	Be	2	2																	
5.	B	2	2	1																
6.	C	2	2	2																
7.	N	2	2	3																
8.	O	2	2	4																
9.	F	2	2	5																
10.	Ne	2	2	6																
11.	Na	2	2	6	1															
12.	Mg	2	2	6	2															
13.	Al	2	2	6	2	1														
14.	Si	2	2	6	2	2														
15.	P	2	2	6	2	3														
16.	S	2	2	6	2	4														
17.	Cl	2	2	6	2	5														
18.	Ar	2	2	6	2	6														
19.	K	2	2	6	2	6		1												
20.	Ca	2	2	6	2	6		2												

அணு எண்	தனிமம்	K	L		M			N				O				P				Q
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f	s
21.	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22.	Ti	2	2	6	2	6	2	2												
23.	V	2	2	6	2	6	3	2												
24.	Cr	2	2	6	2	6	5	1												
25.	Mn	2	2	6	2	6	5	2												
26.	Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27.	Co	2	2	6	2	6	7	2												
28.	Ni	2	2	6	2	6	8	2												
29.	Cu	2	2	6	2	6	10	1												
30.	Zn	2	2	6	2	6	10	2												
31.	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											
32.	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											
33.	As	2	2	6	2	6	10	2	3											
34.	Se	2	2	6	2	6	10	2	4											
35.	Br	2	2	6	2	6	10	2	5											
36.	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											
37.	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38.	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39.	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40.	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
41.	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								

அணு எண்	தனிமம்	K	L		M			N				O				P				Q
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f	s
42.	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43.	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2								
44.	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45.	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46.	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
47.	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48.	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49.	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50.	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
51.	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
52.	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53.	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
54.	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55.	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
56.	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
57.	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58.	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
59.	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
60.	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
61.	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
62.	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				

அணு எண்	தனிமம்	K	L		M			N				O				P				Q
		s	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*
63.	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64.	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65.	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
66.	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
67.	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
68.	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
69.	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
70.	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
71.	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72.	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
73.	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
74.	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
75.	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
76.	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77.	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
78.	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
79.	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
80.	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
81.	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
82.	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
83.	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			

அணு எண்	தனிமம்	K	L		M			N				O				P				Q
		s	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*
84.	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
85.	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
86.	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
87.	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
88.	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
89.	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
90.	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
91.	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
92.	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
93.	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6			2
94.	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2
95.	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
96.	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
97.	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
98.	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1		2
99.	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2
100.	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2
101.	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2
102.	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2
103.	Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2

4·12. அணு மாதிரிகள் (Atomic Models)

(அ) உட்கரு : உட்கருவில் புரோட்டான்களும் நியூட்ரான்களும் உள்ளன. எனவே, அணுவின் பொருண்மை முழுவதும் ஏறத்தாழ உட்கருவில் மையம் கொண்டுள்ளது. உட்கருவின் பொருண்மை உட்கருவில் உள்ள புரோட்டான்களின் பொருண்மை, நியூட்ரான்களின் பொருண்மை ஆகிய இரண்டின் கூட்டு மொத்தமாகும். இது பொருண்மை எண் (mass number) A-ஆல் குறிக்கப்படும்.

பொருண்மை எண் (A)

= புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை + நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கை.

(ஆ) அணு எண்: ஒரு தனிமத்தின் அணு உட்கருவில் உள்ள புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை அந்தத் தனிமத்தின் அணு எண் (atomic number)எனப்படும். இந்த அணு எண் அணுவில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம் ஆகும். இந்த அணு எண் Z என்று குறிக்கப்படும்.

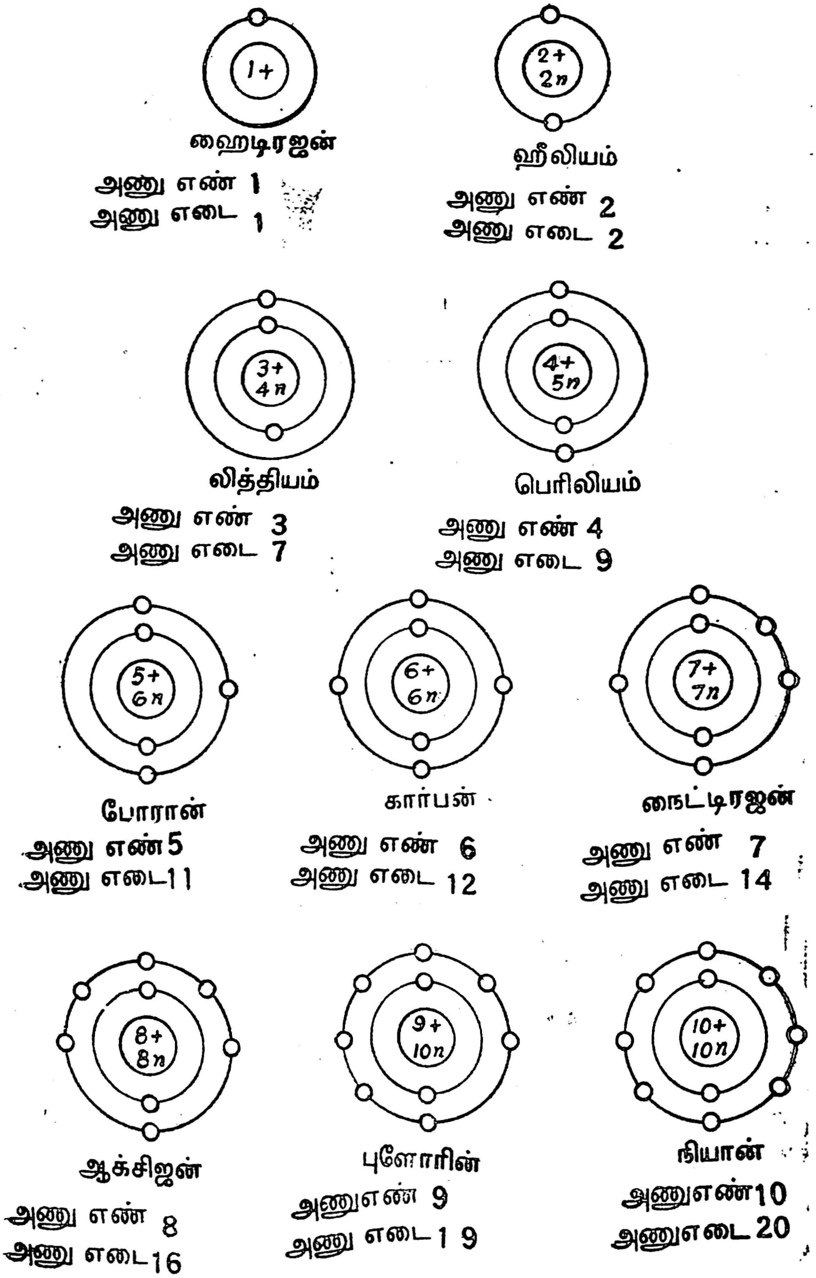
(இ) நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கை : ஒரு தனிமத்தின் அணு எண் Z. எனவே, புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை Z ஆகும். தனிமத்தின் பொருண்மை எண் (mass number) A. எனவே, புரோட்டான்கள், நியூட்ரான்கள் இரண்டின் மொத்த எண்ணிக்கை A ஆகும்.

புரோட்டான்கள்+நியூட்ரான்கள் எண்ணிக்கை—A

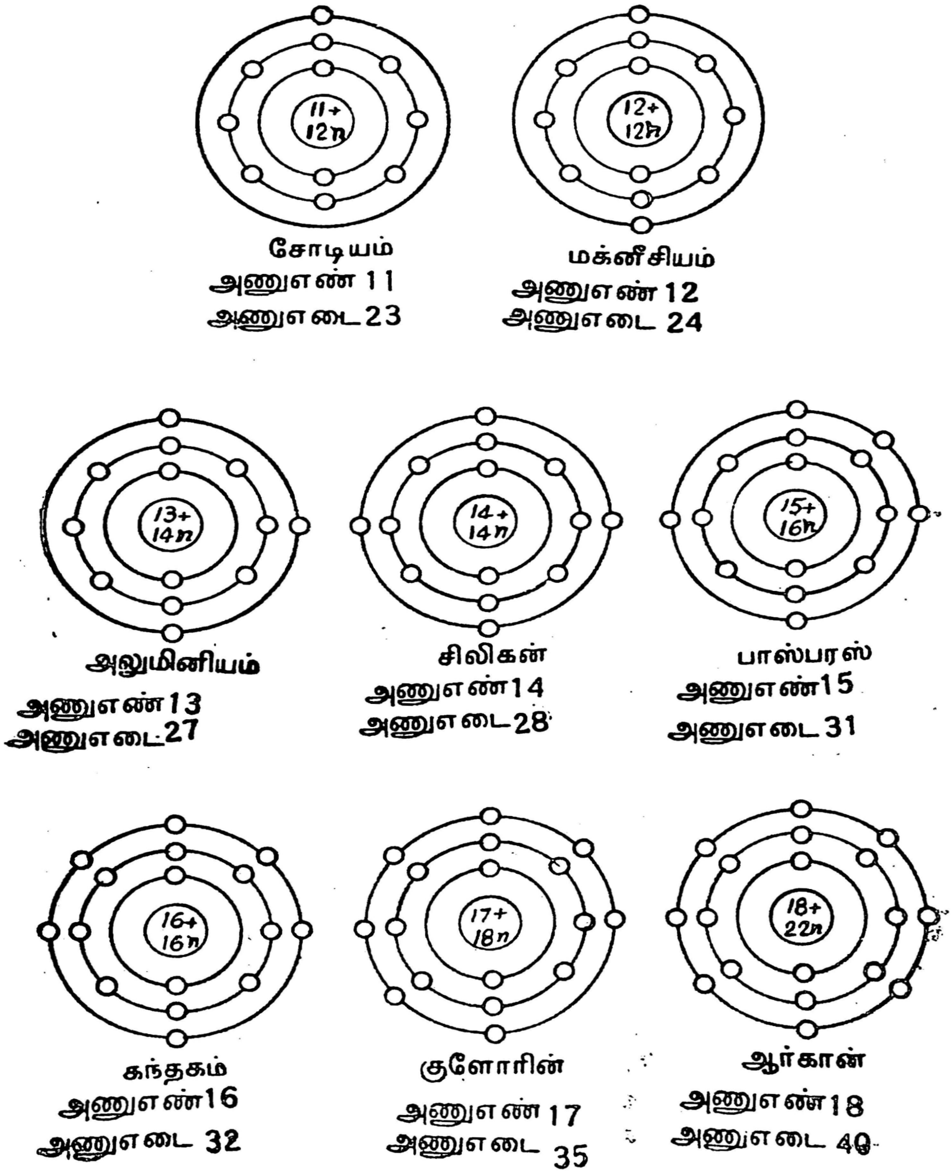
புரோட்டான்கள் எண்ணிக்கை $= Z$

எனவே, நியூட்ரான்கள் எண்ணிக்கை $= A-Z$

பொருண்மை எண் (mass number), அணு எண் (atomic number) இரண்டையும் பயன்படுத்தி ஓர் அணுவின் உட்கரு அமைப்பையும் அதிலிருந்து அணுவின் அமைப்பையும் சித்தரிக்கலாம். இனி, தனிமங்களின் அணு அமைப்புகள் படம் 4·10(i)-ல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ளது.


1+
ஹைடிரஜன்
அணு எண் 1
அணு எடை 1
2+
2n
ஹீலியம்
அணு எண் 2
அணு எடை 2
3+
4n
லித்தியம்
அணு எண் 3
அணு எடை 7
4+
5n
பெரிலியம்
அணு எண் 4
அணு எடை 9
5+
6n
போரான்
அணு எண் 5
அணு எடை 11
6+
6n
கார்பன்
அணு எண் 6
அணு எடை 12
7+
7n
நைட்டிரஜன்
அணு எண் 7
அணு எடை 14
8+
8n
ஆக்சிஜன்
அணு எண் 8
அணு எடை 16
9+
10n
புளோரின்
அணு எண் 9
அணு எடை 19
10+
10n
நியான்
அணு எண் 10
அணு எடை 20

படம் 4·10 (i)


11+
12n
சோடியம்
அணுஎண் 11
அணுஎடை 23
12+
12n
மக்னீசியம்
அணுஎண் 12
அணுஎடை 24
13+
14n
அலுமினியம்
அணுஎண் 13
அணுஎடை 27
14+
14n
சிலிகன்
அணுஎண் 14
அணுஎடை 28
15+
16n
பாஸ்பரஸ்
அணுஎண் 15
அணுஎடை 31
16+
16n
கந்தகம்
அணுஎண் 16
அணுஎடை 32
17+
18n
குளோரின்
அணுஎண் 17
அணுஎடை 35
18+
22n
ஆர்கான்
அணுஎண் 18
அணுஎடை 40

படம் 4·10 (ii)

4·13. எலக்ட்ரான்களின் துகள் தன்மையும் அலைத் தன்மையும் (Particle and Wave Aspects of Electrons)

இருபதாம் நூற்றாண்டின் துவக்கம்வரை பொருள்கள், ஆற்றல் (அல்லது அலைகள்) இரண்டும் தனித்தனி அமைப்புகள் எனக் கருதப்பட்டு வந்தன. பொருள்கள் எலக்ட்ரான்கள், புரோட்டான்கள், நியூட்ரான்கள் போன்ற துகள்களால் ஆனவை என்றும், மாறாக ஆற்றல்கள் (அல்லது அலைகள்) தொடர்ந்து மாறும் அதிர்வு எண் (frequency), அலை நீளம் (wave length) உடையன என்றும் கருதப்பட்டன.

ஆற்றலையும் பொருளையும் இப்படி இரு கூறாகப் பிரிக்கும் பிரிப்பு மேக்ஸ் பிளாங்க் (Max Planck), ஆல்பர்ட் ஐன்ஸ்டின் (Albert Einstein), லூயி டி பிராகிலி (Louis de Broglie) ஆகியோரால் சிதைக்கப்பட்டது. அவர்கள் ஆற்றலையும், பொருளையும் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாற்ற இயலும் என்ற ஊகத்தை மறுக்க முடியாத அளவில் தந்தனர்.

1927-ல் டேவிசன், ஜெர்மர் என்ற இருவர் எலக்ட்ரான்கள் X-கதிர்கள் போல் படிகங்களில் பிரதிபலிப்பு அடைந்து விளிம்பு வளைவுப் படங்களை (diffraction pattern) தோற்றுவிப்பதைக் காட்டினர். இதிலிருந்து இயக்கத்திலிருக்கும் எலக்ட்ரான்களுக்கு அலைவடிவம் உண்டு என்பது புலனாயிற்று.

எலக்ட்ரான்கள் துகள் தன்மையையும், அலைத் தன்மையையும் கொண்டுள்ளன என்ற உண்மை தேறாமைக் கொள்கையைத் (uncertainty principle) தந்தது. இந்தக் கொள்கையை 1927-ல் வெர்னர் ஹைசன்பர்க் (Werner Heisenberg) வெளியிட்டார். இதன்படி 'ஓர் எலக்ட்ரானின் இடத்தையும், திசை வேகத்தையும் ஒரே சமயத்தில் துல்லியமாக அறிதல் முடியாது.' அதாவது, ஓர் எலக்ட்ரானின் திசை வேகத்தைத் துல்லியமாக அளப்பின் அதன் நிலையைச் சரியாகக் கணிக்க முடியாது. இது போல் நிலையைச் சரியாகக் கணிப்பின் அதன் திசை வேகத்தைச் சரியாகக் கணித்தல் இயலாது.

4·14. அலைக் கொள்கை (Wave Theory)

எலக்ட்ரான்களுக்குத் துகள் தன்மையும் உண்டு; அலைத் தன்மையும் உண்டு. இந்த அடிப்படையில் அலைக்கொள்கை உருவாக்கப்படுகிறது. இது மிகவும் நிறைவுள்ள கொள்கையாகும். இதனை ஹைசன்பர்க் (Heisenberg), டி பிராகிலி (de Broglie),

ஷ்ரோடிங்கர் (Schrodinger) ஆகியோர் அணு அமைப்பை விளக்குவதற்காக உருவாக்கினர்.

அலைக் கொள்கை எலக்ட்ரான்கள் என்பவை உட்கருவைச் சுற்றிக் குறிப்பிட்ட வலையங்களில் சுழலும் மிகச் சிறிய எதிர்மின் சுமை உடைய துகள்கள் என்ற சித்தரிப்பை மாற்றிற்று. மாருக உட்கருவைச் சுற்றி வேறுபட்ட அடர்த்தியும், வடிவும் கொண்ட மின்சுமை மேகங்களின் (charge cloud) அலைவடிவானது எலக்ட்ரான்கள் என்ற புதிய கருத்தைப் படைத்தது.

ஷ்ரோடிங்கர் ஓர் எலக்ட்ரான் அல்லது பல எலக்ட்ரான்களுக்கான அலை வடிவைக் குறிக்கும் கணிதச் சமன்பாடு ஒன்றை உருவாக்கினர். ஒரு எலக்ட்ரானுக்கான அந்தச் சமன்பாடு கீழ்க் காண்பதாகும் :

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}(E-V)\,\psi = 0$$

இதில்,

m — எலக்ட்ரானின் பொருண்மை

h — பிளாங்கின் மாறிலி

E — மொத்த ஆற்றல்

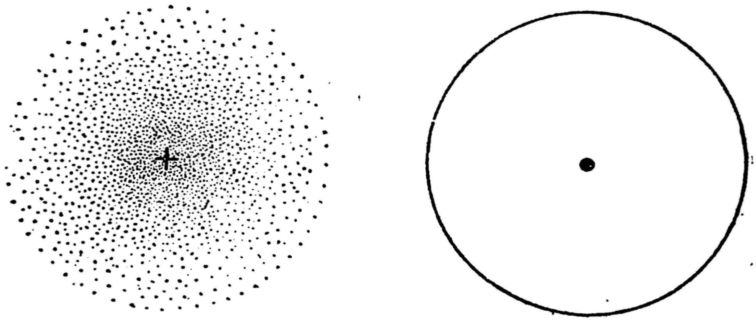
V — அமைப்பின் நிலை ஆற்றல்

$\left.\begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix}\right\}$ — ஒரு துகளின் நிலையிடத்தைக் குறிக்கும் ஆயங்கள் (coordinates)

இந்தச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்தலால் ψ-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இதன் இருமடி (ψ^2)யிலிருந்து எலக்ட்ரான் செறிவைக் காணலாம்.

குறைந்த ஆற்றல் நிலையில் (1s எலக்ட்ரான்) எலக்ட்ரான் செறிவு உட்கருவைச் சுற்றிக் கோளவடிவில் உள்ளது. இதனைச் சித்தரிக்க இரு முறைகள் உள்ளன. அவைகள் படம் 4·11-ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. ஒன்று எலக்ட்ரான் செறிவை நிழலால் குறிக்கிறது. மற்றொன்று எலக்ட்ரான் மேகத்தின் வடிவைக் கோட்டால் குறிக்கிறது. இரண்டும் கோளவடிவான எலக்ட்ரான் மேகத்தின் (electron cloud) குறுக்கு வெட்டுப்படம் ஆகும். இந்தப் படங்கள் அணு ஆர்பிட்டால்களைக் (atomic orbitals) குறிக்கின்றன. மற்ற s ஆர்பிட்டால்களும் (2s, 3s, 4s, முதலியன) கோள வடிவானவை.

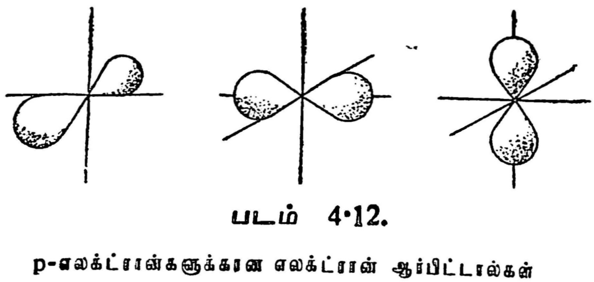
p, *d*, *f* எலக்ட்ரான்களுக்கு ஆர்பிட்டால்கள் கோள வடிவானவை அல்ல. அவைகள் சில குறிப்பிட்ட திசைகளில்



படம் 4·11.

s-எலக்ட்ரான்களுக்கான எலக்ட்ரான் ஆர்பிட்டால்கள்.

நீண்டவை. எடுத்துக்காட்டாக-*p* ஆர்பிட்டால்கள் படம் 4·12-ல் காட்டிய வடிவம் உடையன. மூன்று *p*-ஆர்பிட்டால்களும் ஒரே வடிவம் உடையன. எனினும், வெவ்வேறு திசைப்பண்பு உடையன.



படம் 4·12.

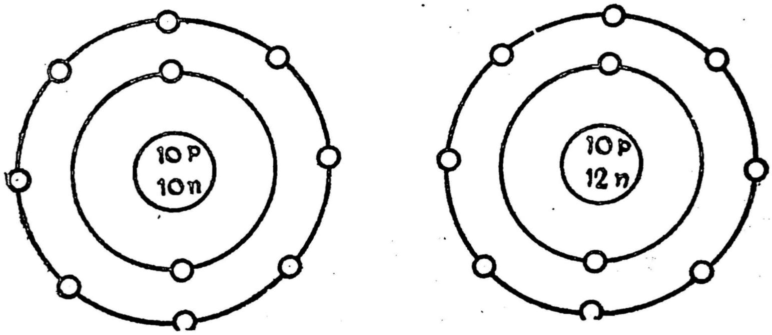
p-எலக்ட்ரான்களுக்கான எலக்ட்ரான் ஆர்பிட்டால்கள்

4·15. ஐசோடோப்புகள் (Isotopes)

ஐசோடோப் என்ற சொல் 1913-ல் சோடி (Soddy) என்பவரால் உருவாக்கப்பட்டது. இது ஒத்த வேதியியல் பண்புகளும் வேறுபட்ட அணு எடைகளும் உள்ள தனிமங்களைக் குறிக்கிறது. ஒரு தனிமத்தின் வேதிப் பண்புகள் அதன் அணு எண்ணைப் (atomic number) பொறுத்தது. அணு எண் உட்கருவில் உள்ள நேர் மின்சுமைகளின் (positive charges) எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தது. ஓர் அணுவின் பொருண்மை (mass) உட்கருவில்

உள்ள புரோட்டான்கள், நியூட்ரான்கள் ஆகிய இரண்டின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தது. இதிலிருந்து வேதிப் பண்பைத் தீர்மானிக்கும் அணு எண்ணை (நேர்மின்சுமைகளை) நியூட்ரான் பாதிப்பது இல்லை என்பதும், அணுவின் பொருண்மையை நியூட்ரான் பாதிக்கிறது என்பதும் விளங்கும். எனவே, இரண்டு அணுக்கள் ஒரே அணு எண்ணையும் வெவ்வேறு அணு எடைகளையும் கொண்டிருத்தல் இயலும். இப்படிப்பட்ட அணுக்கள் உட்கருவில் ஒரே எண்ணிக்கையுள்ள புரோட்டான்களையும், வெவ்வேறு எண்ணிக்கையுள்ள நியூட்ரான்களையும் கொண்டு இருக்கும். இவைகள் ஐசோடோப்புகள் எனப்படும்.

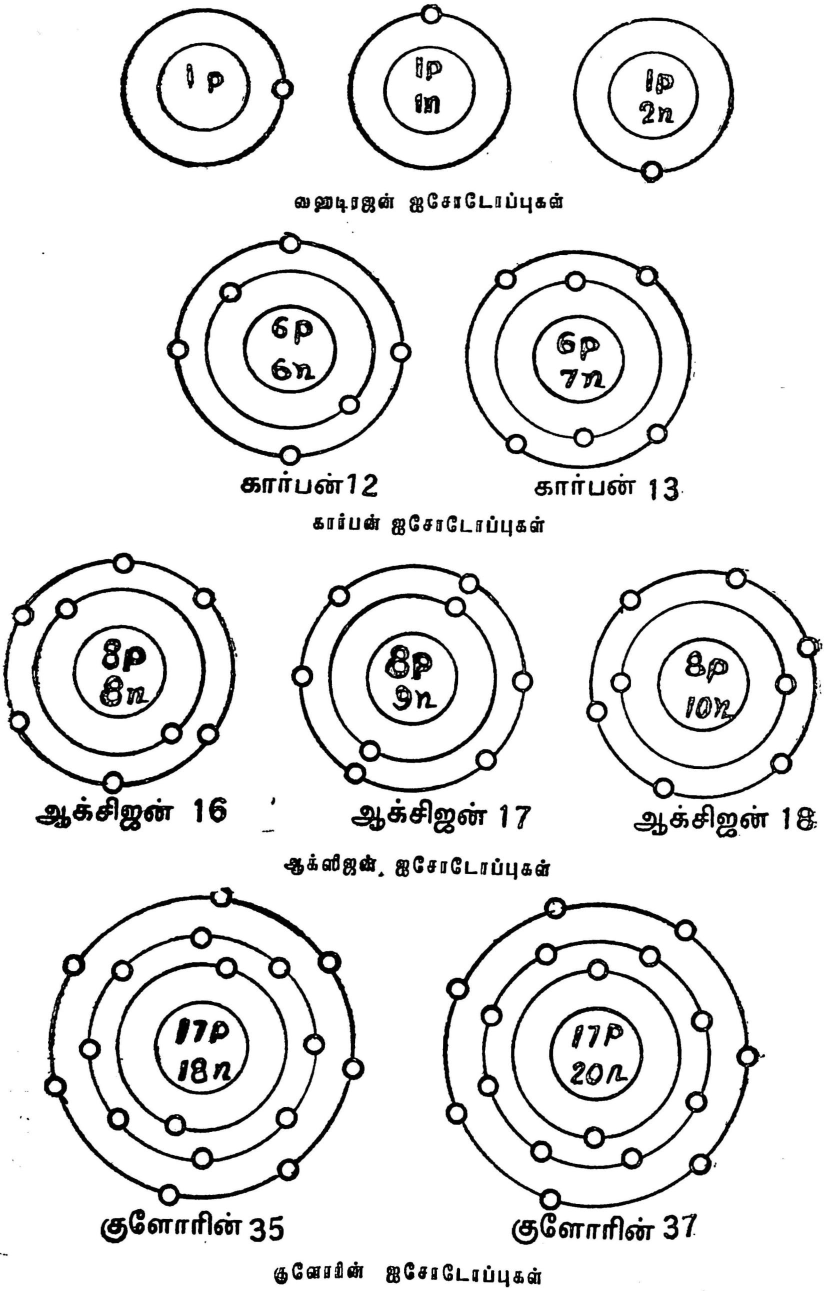
'ஒரே அணு எண்ணும் வெவ்வேறு பொருண்மையும் உள்ள ஒரே தனிமத்தின் வெவ்வேறு அணுக்கள் ஐசோடோப்புகள் எனப்படும்.'



படம் 4·13.
நியானின் ஐசோடோப்புகள்.

அணு எண்	= 10	அணு எண்	= 10
புரோட்டான்கள் எண்ணிக்கை	= 10	புரோட்டான்கள் எண்ணிக்கை	= 10
நியூட்ரான்கள் எண்ணிக்கை	= 10	நியூட்டரான்கள் எண்ணிக்கை	= 12
அணுவின் பொருண்மை 10 + 10	= 20	அணுவின் பொருண்மை 10 + 12	= 22
எலக்ட்ரான்கள் எண்ணிக்கை	= 10	எலக்ட்ரான்கள் எண்ணிக்கை	= 10

எடுத்துக்காட்டாக நியானின் (neon) இரண்டு அணுக்களைக் (படம் 4·13) காணலாம்.

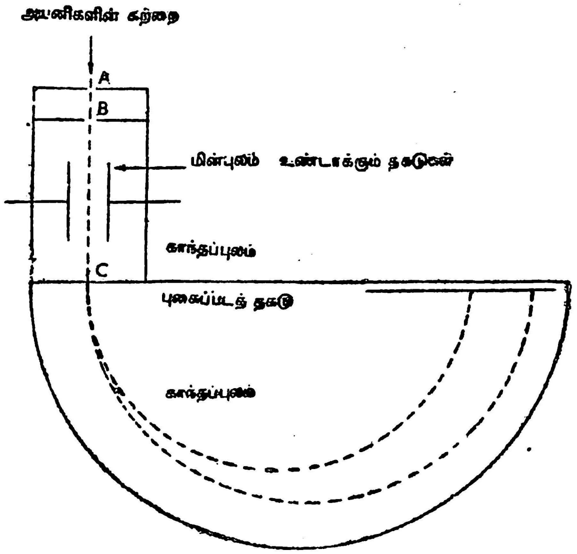

1p
1p 1n
1p 2n
ஹைடிரஜன் ஐசோடோப்புகள்
6p 6n
6p 7n
கார்பன் 12
கார்பன் 13
கார்பன் ஐசோடோப்புகள்
8p 8n
8p 9n
8p 10n
ஆக்சிஜன் 16
ஆக்சிஜன் 17
ஆக்சிஜன் 18
ஆக்ஸிஜன் ஐசோடோப்புகள்
17p 18n
17p 20n
குளோரின் 35
குளோரின் 37
குளோரின் ஐசோடோப்புகள்

படம் 4·14.

நியானின் இந்த இரண்டு அணுக்களின் அணு எண் (நேர் மின் சுமைகளின் எண்ணிக்கை) சமம் (10). ஆனால், அணுக்களின் பொருண்மை சமம் இல்லை. ஒன்றின் பொருண்மை 20; மற்றொன்றின் பொருண்மை 22. எனவே, நியானின் இந்த இரண்டு அணுக்களும் ஐசோடோப்புகள் ஆகும். இவைகள் முறையே $_{10}Ne^{20}$; $_{10}Ne^{22}$ என்று குறிக்கப்படும். இவைகளில் உள்ள புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை சமமாக இருப்பதால் இவைகள் ஒத்த வேதியியல் பண்புகள் உடையன. இதுபோல் மற்ற சில தனிமங்களின் ஐசோடோப்புகள் படம் 4·14-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

4·16. ஐசோடோப்புகளை அடையாளம் காணல் (Identification of Isotopes)

வெவ்வேறு பொருண்மை(mass)யுள்ள நேர் மின்சுமை கொண்ட துகள்களைப் பிரித்து எடுத்துப் புகைப்படமாக்கும் கருவி ஒன்றை ஆஸ்டன் (Aston) முதன்முதல் உருவாக்கினார். அது



படம் 4·15.

பொருண்மை நிறமாலை வரைவி.

'பொருண்மை நிறமாலை வரைவி' (mass spectrograph) எனப்படும். படம் 4·15 அண்மையில் உருவாக்கப்பட்ட பொருண்மை நிறமாலை வரைவியைச் சித்தரிக்கிறது.

இதில் ஆய்விற்குரிய தனிமம் எதிர்மின்வாய்க் கதிர்களால் (எலக்ட்ரான்கள்) தாக்கப்படுகிறது. இதனால், நேர் மின்சுமை உள்ள அயனிகள் உண்டாகின்றன. இந்த அயனிகள் *A*, *B* என்ற இரண்டு துளைகள் வழியாகச் செலுத்தப்படுகின்றன. இதனால், அயனிகள் குறுகிய கற்றைகளாகத் தொகுக்கப்படுகின்றன. இந்தக் குறுகிய கற்றைகள் அடுத்து எதிர் எதிரான மின்புலத்தின் வழியாகவும், காந்தப்புலத்தின் வழியாகவும் செலுத்தப்படுகின்றன. இதில் விலக்கம் அடையாத அயனிகள் துளை *C*-ன் வழியாகச் செலுத்தப்படுகின்றன. இறுதியில் மற்றொரு காந்தப்புலத்தின் வழியாகச் செலுத்தப்படுகின்றன. இந்தக் காந்தப்புலத்தில் அயனிகள் அவைகளின் பொருண்மைகளைப் பொறுத்து விலக்கம் அடைகின்றன. இப்படி, இலேசான அயனிகள் மிகுதியாகவும், சற்றுக் கனமான அயனிகள் குறைவாகவும் விலக்கம் அடைகின்றன. ஒரு புகைப்படத் தகடு இவைகளின் பாதையில் வைக்கப்பட்டு இவைகள் பதியுமிடம் பதிவு செய்யப்படுகிறது. இதிலிருந்து துகள்களின் பொருண்மைகள் கணக்கிடப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு : குளோரின். இதனைப் பகுப்பின் புகைப்படத் தகட்டில் இரண்டு கோடுகள் கிடைக்கின்றன. ஒன்று அணு எடை 35-க்குத் தொடர்பானது. மற்றொன்று அணு எடை 37-க்குத் தொடர்பானது. எனவே, குளோரினின் இரண்டு ஐசோடோப்புகளுடைய உட்கருக்களின் உள்ளடக்கம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

ஐசோடோப்	பொருண்மை	புரோட்டான்கள் எண்ணிக்கை	நியூட்ரான்கள் எண்ணிக்கை
$_{17}Cl^{35}$	35	17	18
$_{17}Cl^{37}$	37	17	20

4·17. ஐசோடோப்புகளின் பயன்பாடுகள் (Applications of Isotopes)

(1) பின்ன அணு எடைகள் (Fractional Atomic Weights) பல தனிமங்களின் அணு எடைகள் பின்ன மதிப்புடையன:

எடுத்துக்காட்டு : ஹைடிரஜன், குளோரின் முதலியன. இவைகளின் அணு எடைகள் முறையே 1·008 ; 35·5 ஆகும். இந்தப் பின்ன மதிப்புகள் இந்தத் தனிமங்களில் ஐசோடோப்புகள் இருப்பதால் ஏற்படுகின்றன. குளோரினில் இரண்டு வகை ஐசோடோப்புகள் உள்ளன. அவை $_{17}Cl^{35}$; $_{17}Cl^{37}$ ஆகும். இவை முறையே 3 : 1 என்ற விகிதத்தில் கலந்துள்ளன. எனவே, குளோரினின் அணு எடை ஏறத்தாழ கீழ்க்கண்டபடி 35·5 ஆகும்.

$$\frac{35 \times 3 + 37}{4} = \frac{142}{4} = 35{\cdot}5$$

(2) தனிம வரிசை அட்டவணையில் தனிமங்களின் தலைகீழ் வைப்பு (Inverted Positions of Elements in Periodic Table) : தனிம வரிசையில் அட்டவணையில் சில இணைத் தனிமங்கள் முன்னும் பின்னும் மாற்றி வைக்கப்பட்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டு : பொட்டாசியமும் (K) ஆர்கானும் (A). இவைகளின் அணு எடைகள் முறையே 39·0960 ; 39·944 ஆகும். எனினும் பொட்டாசியம், ஆர்கானுக்கு அடுத்து வைக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த முறைகேடு இரண்டிலும் உள்ள அவைகளின் ஐசோடோப்புகளைக் கருதின் சீராகும். பொட்டாசியத்தில் அதன் மூன்று ஐசோடோப்புகள் உள்ளன. அவை $_{19}K^{39}$; $_{19}K^{41}$; $_{19}K^{42}$; இவைகளில் பொருண்மை குறைந்த ஐசோடோப் $_{19}K^{39}$ மிக அதிகமாக உள்ளது. எனவே, பொட்டாசியத்தின் அணு எடை 39·096 ஆக இருக்கிறது. ஆர்கானில் அதன் மூன்று ஐசோடோப்புகள் $_{18}A^{36}$; $_{18}A^{38}$; $_{18}A^{40}$ உள்ளன. இவைகளில் பொருண்மை மிகுந்த ஐசோடோப் $_{18}A^{40}$ மிக அதிகமாக உள்ளது. எனவே, ஆர்கானின் அணு எடை 39·944 ஆக இருக்கிறது.

(3) வினை வழிமுறை காணல் (Elucidating the Reaction Mechanism) : ஐசோடோப்புகள் வேதியியல் வினைகளின் வழிமுறைகளைக் கண்டு தீர்மானிக்கப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கார்பாக்சிலிக் அமிலமும் (carboxylic acid), ஆல்கஹாலும் (alcohol) புரியும் எஸ்டராக்கல் (esterification) வினை. இது இரண்டு வழிகளில் ஏற்படலாம். அவை

$$R.\,COO\,\boxed{H + HO}\,R' \longrightarrow R.\,COOR' + H_2O$$

$$R.\,CO\,\boxed{HO + H}\,OR' \longrightarrow R.\,COOR' + H_2O$$

இந்த இரண்டு வழிகளில் எந்த வழியில் வினை நிகழ்கிறது என்று ஆக்ஸிஜனின் ஐசோடோப்பினைப் பயன்படுத்தித் தீர்மானிக்கப்பட்டது. இதற்காக $_8O^{16}$-க்குப் பதில் $_8O^{18}$ ஐசோடோப் உள்ள ஆல்கஹால் ($RO^{18}H$) பயன்படுத்தப்பட்டது. இதனால், மேற்கண்ட வினைச் சமன்பாடுகள் கீழ்க்கண்டபடி வடிவம் பெறுகின்றன

$$R.COO\ \boxed{H + HO^{18}}\ R' \longrightarrow R\,COOR' + H_2O^{18}$$

$$R.CO\ \boxed{OH + H}\ O^{18}R' \longrightarrow RCO\,O^{18}R' + H_2O$$

வினையில் கிடைக்கும் பொருள்கள் எஸ்டர் (ester), நீர் இரண்டையும் பகுத்துக் கண்டதில் $_8O^{18}$ எஸ்டரில் இருப்பது தெரிந்தது. எனவே, இரண்டாவது வழிமுறையே சரியான வழிமுறை என்று தீர்மானிக்கப்பட்டது.

4·18. கதிரியக்கம் (Radioactivity)

ஒரு தனிமம் (element) தானாகவே கதிர்வீச்சினை (radiation) உமிழும் நிகழ்ச்சி கதிரியக்கம் எனப்படும். இப்படிக் கதிர்வீச்சினை உமிழும் தனிமங்கள் கதிரியக்கத் தனிமங்கள் (radioactive elements) எனப்படும்.

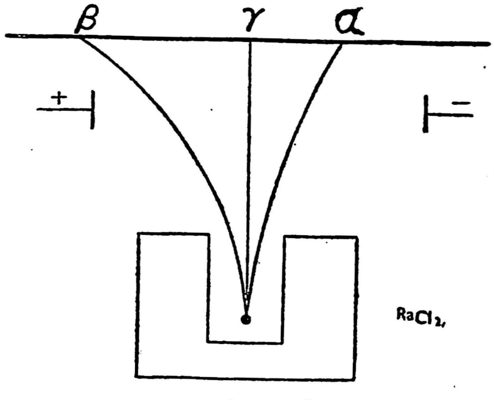
(அ) கண்டுபிடிப்பு (Discovery): கதிரியக்கத்தை முதன் முதல் 1895-ல் கண்டறிந்தவர் பெக்குரல் (Becquerel) என்பவர் ஆவார். அப்போது அவர் X-கதிர்கள் ஒளிர்தல் போன்றவை பற்றிய ஆய்வுகளை நிகழ்த்தி வந்தார். அதில் ஒரு நாள் ஒளி புகாப் பொருளால் மூடிப் பாதுகாக்கப்பட்ட ஒரு புகைப் படத் தகட்டை (photographic plate) யுரேனியச் சேர்மம் (uranium compound) ஒன்றிற்கு அருகில் வைத்திருந்தார். மறுநாள் அது ஒளிபட்ட புகைபடத் தகடுபோல் மாறியிருந்ததைக் கண்டார். அதிலிருந்து யுரேனியச் சேர்மம் ஒளிபுகாப் பொருளையும் ஊடுருவிச் செல்லக்கூடிய கதிர்களை உமிழ வேண்டும் என்று முடிவு செய்தார்.

1898-ல் பீரியும், மேடம் க்யூரியும் யுரேனியத்தைவிட யுரேனியத்தின் தாது (ore)வாகிய பிட்ச் பிளன்ட் (pitch blende) அதிகக் கதிரியக்கம் உடையதாக இருப்பதைக் கண்டனர். அதிலிருந்து அந்தத் தாதுவில் யுரேனியம் மட்டும் அல்லாமல் அதனினும் அதிக ஆற்றல் கொண்ட மற்றொரு கதிரியக்கத் தனிமம் இருக்க

வேண்டும் என்று ஊகித்தனர். அதனைப் பிரித்தெடுக்கும் முயற்சியில் இடைவிடாது ஈடுபட்டு இறுதியில் ஆற்றல் மிக்க இரண்டு புதிய கதிரியக்கத் தனிமங்களைப் பிரித்தெடுத்தனர். அவை (1) பொலோனியம் (polonium),(2)ரேடியம் (radium) இவைகளில் பின்னது யுரேனியத்தைவிட பல இலட்சம் மடங்கு அதிகக் கதிரியக்கமுள்ளது. 1899-ல் பிட்ச் பிளன்டிலிருந்து (pitch blende) மற்றொரு கதிரியக்கத் தனிமம் பிரித்தெடுக்கப்பட்டது. அதன் பெயர் அக்டினியம் (actinium).

ஏறத்தாழ ஐம்பது கதிரியக்கப் பொருள்கள் இயற்கையாகக் கிடைக்கின்றன. இவைகளில் சில மிகமிகக் குறைந்த கதிரியக்கம் உடையன. பல மிகமிகக் குறைவாகக் கிடைக்கின்றன. மேலும், அணு எண் 84-ம் அதற்கு மேலும் உள்ள தனிமங்களின் ஐசோடோப்புகள் அனைத்தும் கதிரியக்கம் உடையன.

(ஆ) கதிரியக்கம் (Radioactivity) $RaCl_2$ ஒரு கதிரியக்கப் பொருள். இது கதிர்களை உமிழ்கிறது. இப் பொருளில் சிறிதளவை



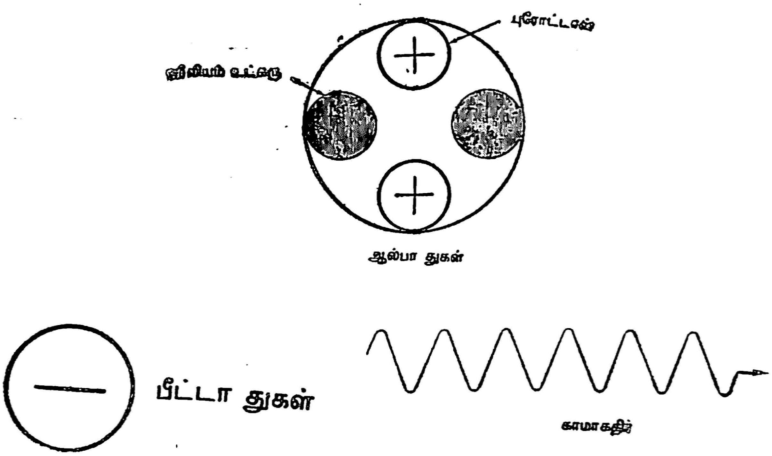
படம் 4·16.
கதிரியக்கக் கதிர்களைப் பகுத்தல்.

ஓர் உள்ளீடற்ற காரீயக்கட்டியில் வைத்து உமிழப்படும் கதிர்களை ஒரு மின்புலத்தின் வழியாகச் செலுத்தின் அவை மூன்று பகுதிகளாகப் பிரியும் (படம் 4·16). இந்த மூன்று பகுதிகளையும் ஒரு புகைப்படத் தகட்டில் (photographic plate) படச்செய்தால் அவை ஒவ்வொன்றும் தனித்தனி இடங்களில் படும். புகைப்படத் தகட்டை அடுத்து முறைப்படியே துலக்கிக் (developing) காணின் அவை பட்ட இடங்கள் கருமையாகக் காணப்படும். இந்த மூன்று வகைக் கதிர்கள் முறையே ஆல்ஃபா கதிர்கள் (alpha rays), பீட்டா கதிர்கள் (beta rays), காமா கதிர்கள் (gamma rays) எனப்படும்.

4·19. கதிர் வீச்சின் வகைகள் (Types of Radiations)

இயற்கையில் கிடைக்கும் கதிரியக்கப் பொருள்கள் மூன்று வகையான வேறுபட்ட கதிர்களை உமிழ்கின்றன. அவை,

(1) ஆல்ஃபா கதிர்கள் (α-rays)
(2) பீட்டா கதிர்கள் (β-rays)
(3) காமா கதிர்கள் (γ-rays)



படம் 4·17.
மூன்று வகையான கதிரியக்க வெளியீடுகள்.

ஆல்ஃபா கதிர்கள் (α-rays) விரைந்து பாயும் நேர் மின்சுமை உடைய துகள்களால் ஆனவை. எனவே, இத் துகள்கள் எதிர் மின்வாயால் (cathode) கவரப்படும். இவை பொருள்களைச் சிறிது ஊடுருவும் திறன் உடையன. இவை ஒவ்வொன்றும் ஹைடிரஜன் அணுவைவிட நான்கு மடங்கு பொருண்மை (mass) உடையன. இவைகள் ஒவ்வொன்றிலும் இரண்டு அலகுகள் (two units) நேர் மின்சுமை உள்ளன. இதனால், ஒரு α-துகள் உண்மையில் ஒரு ஹீலியம் அணுவின் உட்கருவை ஒத்திருக்கிறது. பீட்டா கதிர்கள் (β-rays) விரைந்து பாயும் எலக்ட்ரான்களால் ஆனவை. எனவே, இவை நேர் மின்வாயால் (anode) கவரப்படுகின்றன. இவை α-துகள்களைவிட 100 மடங்கு அதிக ஊடுருவும் திறன் உடையன. காமா கதிர்கள் (γ-Rays), X-கதிர்களை ஒத்தவை; ஆனால் குறைந்த அலைநீளம் உள்ளவை. இவைகளின் வேகம் ஒளியின் வேகத்திற்குச் சமம். இவை ஊடுருவும்

திறன் மிகுதியாக உடையன. இவை மின்புலத்தால் விலக்கம் அடைவது இல்லை. இந்த மூன்று வகைக் கதிர்களையும் படம் 4·17-ல் காணலாம்.

4·20. கதிரியக்கத்தின் சிறப்பியல்புகள் (Characteristics of Radioactivity)

கதிரியக்கப் பொருள்கள் தொடர்ந்து தானுவே ஊடுருவிப் பாயும் கதிர்களை உமிழ்கின்றன. கதிர்கள் உமிழப்படும் வீதம் மற்ற வேதியியல் வினைகளைப்போல் வெப்பநிலை, அழுத்தம் போன்ற புறச் சூழல்களைப் பொறுத்ததில்லை. இக் கதிர்கள் படுதலால் புகைப்படத் தகடுகள் பாதிக்கப்படுகின்றன. இவை வாயுக்களை அயனிகளாக (ionises) மாற்றுகின்றன; சில பொருள்களை ஒளிரச் செய்கின்றன. உயிர் உள்ள செல்களில் பட்டு அவைகளை அழிக்கின்றன. இக் கதிர்களில் மிகச் சிறிதளவு நம் உடலில் பட்டாலும் அனிமியா, லூகோமியா போன்ற நோய்கள் தோன்றுகின்றன.

கதிரியக்கத்தில் ஏராளமான ஆற்றல் வெளியிடப்படுகிறது. இந்த ஆற்றல் வெளியீட்டில் பொருளின் பொருண்மை சிறிது சிறிதாக அழிகிறது. எனவே, கதிரியக்கத்தை அணுவின் உட்கரு தானுகவே சிதையும் நிகழ்ச்சி என்றும் கூறலாம்.

4·21. கதிரியக்க அழிவு (Radioactive Decay)

ஆல்ஃபா அல்லது பீட்டா துகள்களின் வெளியீடு கதிரியக்க அணுவில் ஒரு வேதியியல் மாற்றத்தை ஏற்படுத்துகிறது. இதனுல், துவக்க அணுவின் கதிரியக்கம் நேரம் ஆக ஆகக் குறைந்து கொண்டே செல்கிறது. இது கதிரியக்க அழிவு எனப்படும்.

கதிரியக்கத் தனிமங்கள் கதிர்களை உமிழ்வதால் இரண்டு வகையான மாற்றம் அடைகின்றன. அவை, (1) ஆல்ஃபா கதிர் மாற்றம்—இது ஒரு α-துகளை உமிழ்வதால் ஏற்படும் மாற்றம் ஆகும். (2) பீட்டா கதிர் மாற்றம்—இது ஒரு β துகள் உமிழப்படுவதால் ஏற்படும் மாற்றம் ஆகும்.

(1) கதிர் மாற்றம் (α-ray change): α-துகள் என்பது நான்கு அலகு எடையுள்ளது. இரண்டு அலகு நேர் மின்சுமை உடையது. எனவே, ஒரு தனிமம் ஒரு α-துகளை உமிழின் அதன் எடையிலும், அணு எண்ணிலும் மாற்றம் ஏற்படும். இதனுல்,

ஒரு புதிய தனிமம் தோன்றும். இந்தப் புதிய தனிமம் துவக்கத் தனிமத்திலிருந்து கீழ்க்கண்ட வகைகளில் வேறுபட்டிருக்கும்.

(அ) அணு எடை எண் நான்கு அலகுகள் (four units) குறைவாக இருக்கும்.

(ஆ) அணு எண் இரண்டு அலகுகள் (two units) குறைவாக இருக்கும்.

(இ) தனிம அட்டவணையில் (Periodic Table) இடப் பக்கம் இரண்டு இடங்கள் தள்ளி இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு: ரேடியம், இந்தத் தனிமம் α-துகளை உமிழ்வதால் ஒரு புதிய தனிமம் ரேடான் (radon) உண்டாகிறது.

அணு எண் = 88		அணு எண் = 86
அணு எடை = 226	ரேடியம் α-துகள் → ரேடான்	அணு எடை = 222
குழு எண் = II		குழு எண் = 0

(2) β-கதிர் மாற்றம் (β-ray change) : β-துகள் என்பது ஓர் எலக்ட்ரான். இது ஓர் அலகு எதிர் மின்சுமை உடையது. இதன் எடை தள்ளத்தக்க அளவிற்குக் குறைவானது. எனவே, ஒரு தனிமம் ஒரு β-துகளை உமிழின் அதன் அணு எண்ணில் மாற்றம் ஏற்படும்; எடையில் மாற்றம் ஏற்படாது. இதனால், ஒரு புதிய தனிமம் தோன்றும். இந்தப் புதிய தனிமம் துவக்கத் தனிமத்திலிருந்து கீழ்க்கண்ட வகையில் வேறுபட்டிருக்கும்.

(அ) அணு எண் ஓர் அலகு (one unit) அதிகமாக இருக்கும்.

(ஆ) தனிம அட்டவணையில் வலப் பக்கம் ஓர் இடம் தள்ளி இருக்கும்.

துவக்கத் தனிமம், புதிய தனிமம் ஆகிய இரண்டின் அணு எடைகள் சமமாக இருக்கும். எடுத்துக்காட்டு : யுரேனியம் x_1. இது ஒரு β-துகளை உமிழ்வதால் ஒரு புதிய தனிமம் யுரேனியம் x_2 உண்டாகிறது.

அணு எடை = 234		அணு எடை = 234
அணு எடை = 90	யுரேனியம் x_1 → யுரேனியம் x_2	அணு எண் = 91
குழு எண் = IV		குழு எண் = V

4·22. தனிம மாற்றங்கள் (Atomic Transmutations)

ஒரு தனிமத்தை மற்றொரு தனிமமாக மாற்றுதல் தனிம மாற்றம் (transmutation) எனப்படும். இந்த மாற்றம் கதிரியக்கப் பொருள்களில் தானாகவே தொடர்ந்து நிகழ்கிறது. 1919-ல் ருதர்ஃபோர்ட் என்பவர் இதனைச் செயற்கை முறையிலும் முடியும் என்று முதன் முதலில் கண்டறிந்தார். இதற்காக, அவர் நைட்ரஜன் வாயுவின் மீது α-கதிர்கள் ($_2He^4$) படும்படி செய்தார். இதனால், நைட்ரஜன் ஆக்ஸிஜனின் (அணு எடை 17) ஓர் ஐசோடோப்பாக மாறுவதையும், புரோட்டான்கள் ($_1H^1$) விரைந்து வெளியேறுவதையும் இனங்கண்டார் இந்த மாற்றம் கீழ்க்கண்டபடி குறிக்கப்பட்டது.

$$_7N^{14} + {}_2He^4 \rightleftharpoons {}_8O^{17} + {}_1H^1$$

1930-ல் பெரிலியம் (berylium), போரான் (boron) போன்ற சில கனமில்லாத தனிமங்கள் α-துகள்களால் தாக்கப்பட்டன. இந்தத் தாக்குதல்களினால் புரோட்டான்கள் வெளியாவதற்கு மாறாகப் புதிய வகையாகக் கதிர்வீச்சு வெளியாவது தெரிய வந்தது. சேட்விக் என்பவர் இந்தக் கதிர்கள் நியூட்ரான்கள் என்ற துகள்களால் ஆனவை என்பதைக் காட்டினார். இந்தத் துகள்களின் பொருண்மை புரோட்டானின் பொருண்மைக்குச் சமம். எனவே, மேற்கண்ட தாக்குதலினால் ஏற்படும் தனிம மாற்றம் கீழ்க்கண்டதாகும்.

$$_4Be^9 + {}_2He^4 = {}_6C^{12} + {}_0H^1$$

பல்வேறுபட்ட தனிமங்களை நியூட்ரான்கள், புரோட்டான்கள், டியூட்ரான்கள் (deuterons), α-துகள்கள் போன்ற விரைந்து பாயும் அணுத் துகள்களால் தாக்கி நூற்றுக்கணக்கான தனிம மாற்றங்கள் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. எனினும், பொதுவாக, மெதுவாகப் பாயும் நியூட்ரான்கள் மிகவும் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. தனிம மாற்றங்களைப் பொறுத்தவரையில் மூன்று முக்கியக் கருத்துகள் குறிப்பிடத்தக்கவை.

(1) தாக்குதலுக்கு உள்ளாகும் அணுவின் உட்கரு பொருண்மை(mass)யில் அல்லது மின்சுமை(charge)யில் அல்லது இரண்டிலும் மாற்றம் அடைகிறது.

(2) விளை பொருள்களில் (products) பெரும்பாலானவை இயற்கையில் கிடைக்காத ஐசோடோப்புகள், ஏறத்தாழ 700

(பெரும்பாலும் கதிரியக்கமுள்ளன) ஐசோடோப்புகள் இப்படிச் செயற்கையாக ஆக்கப்பட்டுள்ளன.

(3) இதற்கு முன் தெரியாத அணு எண் 92-க்கு மேல் உள்ள புதிய தனிமங்கள் இப்படிச் செயற்கையாக ஆக்கப் பட்டுள்ளன. இப்படிக் கடந்த இருபத்தைந்து ஆண்டுகளில் பதினொரு தனிமங்கள் ஆக்கப்பட்டுள்ளன. அவை டிரான்ஸ் யுரேனிக் தனிமங்கள் (transuranic elements) எனப்படும். இவைகளில் சில மிகமிகச் சிறிதளவே உள்ளன. இவை அனைத்தும் கதிரியக்கம் உடையன.

4·23. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் (Radioactive Isotopes)

பெரும்பான்மையான தனிமங்களின் கதிரியக்க ஐசோ டோப்புகள் இயற்கையில் கிடைப்பதில்லை. சில கிடைப்பினும் மிகமிகச் சிறிய அளவில் கிடைக்கின்றன. எனவே, அவைகளைப் பயன்படுத்தல் என்பது அதிகச் செலவுள்ள செயலாகும். எனவே, பெரும்பான்மையானவை சைக்குளோட்ரானில் (cyclotron) அல்லது உட்கரு உலையில் (nuclear reactor) பொருத்தமான உட்கருவைத் தாக்குதலால் பெறப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காணும் இரண்டைக் கூறலாம்.

(அ) சோடியம் என்ற தனிமத்தின் ஐசோடோப் எதுவும் இயற்கையில் கிடைப்பதில்லை. ஆனால், மக்னீஷியத்தை ஒரு நியூட்ரானால் தாக்குவதால் சோடியம் 24 ($_{11}Na^{24}$) என்ற ஐசோ டோப் உண்டாகிறது. இது கதிரியக்கமுள்ளது. இது β துகள்களை உமிழ்கிறது. இது சோடியத்தின் கதிரியக்க ஐசோடோப் ஆகும்.

$$_{12}Mg^{24} + {_0}H^1 \longrightarrow {_{11}}Na^{24} + {_0}H^1$$

(ஆ) இயற்கையான கோபால்ட் என்ற தனிமத்தை நியூட் ரானால் தாக்குவதால் கோபால்ட் — 60($_{27}Co^{60}$) என்ற ஐசோ டோப் உண்டாகிறது. இது β-துகள்களையும், γ-கதிர்களையும் உமிழ்கிறது. இது கோபால்ட்டின் கதிரியக்க ஐசோடோப் ஆகும்.

$$_{27}Co^{59} + {_0}H^1 \longrightarrow {_{27}}Co^{60}$$

இவையன்றி, ஏராளமான கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் மின்சாரம், பொலோனியம் போன்றவற்றைத் தயாரிக்கப் பயன் படும் உட்கரு உலைகளில் (unclear reactors) கிடைக்கின்றன.

4·24. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளின் பயன்கள் (Uses of Radioactive Isotopes)

கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளின் பயன்களின் கதை சுவையானது. இவைகளைப் பலவற்றிற்குப் பயன்படுத்த இயலும் என்பதை முதன் முதலில் காட்டியவர் எர்னஸ்ட் ரூதர்ஃபோர்டு (ErnestRutherford). இளமையில் இவர் தங்கியிருந்த விடுதியின் சொந்தக்காரி முதல் நாள் தட்டுகளில் உண்ணுதுவிட்ட உணவுப் பொருள்களையே மீண்டும் பக்குவப்படுத்தி, புதிய பொருள்கள்போல் படைத்து வந்தாள். இதில் ஐயம் கொண்ட ரூதர்ஃபோர்ட் தன் தட்டில் மீதம் வைத்த இறைச்சியில் (meat) சிறிது கதிரியக்க ஈயத்தைக் (radioactive lead) கலந்து வைத்தார். மறுநாள் அவர் நினைத்தபடியே படைக்கப்பட்ட இறைச்சியில் கதிரியக்க ஈயம் இருந்தது. இதிலிருந்து பழையனவற்றையே மீண்டும் சமைத்துப் படைக்கிருள் என்பதைக் கண்டுபிடித்தார்.

இரண்டாவது உலகப் போர் தொட்டுக் கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளின் பயன் வியக்கத்தக்க வகையில் பெருகியுள்ளது. இன்று தொழிலகங்களில், மருத்துவத்தில், உயிரியலில், உயிர்வேதியியலில், ஆராய்ச்சிகளில் ஏராளமான கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இன்று உலகம் முழுவதும் பயன்படுத்தப்படும் கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளின் அளவு ஆண்டு ஒன்றுக்கு ஏறத்தாழ 200,000 கிராம் ரேடியத்தின் கதிரியக்கத்திற்குச் சமம்.

ஒரு தனிமத்தின் பல்வேறு ஐசோடோப்புகள் பொதுவாக வேதியியல் பண்புகளால் ஒத்தவை. எனவே, ஒரு தனிமத்தின் நிலைத்த ஐசோடோப்புடன் (stable isotope) அதனுடைய கதிரியக்கமுள்ள ஐசோடோப் ஒன்றினைச் சிறிதளவு கலப்பின் இரண்டும் ஏற்படும் மாற்றங்களில் ஒரே முறையில் பங்கு பெறும். ஆனால், கதிரியக்க ஐசோடோப் தொடர்ந்து கதிர்வீச்சினை வெளியிடும். ஒரு நுல்லியமான கருவியைப் பயன்படுத்தி, கதிரியக்க ஐசோடோப் இருக்கும் இடங்களையும் அங்கங்கு அதன் செறிவினையும் தீர்மானிக்க முடியும். இந்த அளவுகள், ஆய்வின் முடிவுகள் ஆகியவற்றிலிருந்து ஏற்படும் மாற்றங்கள், வினைகள் ஆகியவை நிகழும் விதம், வழி முறைகள் போன்றவற்றைத் தீர்மானிக்க முடியும்.

(அ) உயிர் வேதியியல் ஆய்வுகளில் பயன்கள் (Uses in Biochemical Studies) : பயிர்களில் ஏற்படும் ஒளிச் சேர்க்கை

(photosynthesis)யின் வழி முறைகள் (mechanisms) விலங்கு செல்களிலும், பயிர்களின் செல்களிலும் ஏற்படும் வளர்சிதை மாற்றங்கள் (metabolism) ஆகியவற்றை ஆய்ந்து அறிய ஐசோடோப்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு : ஒளிச் சேர்க்கை. இதில் CO_2-ம் நீரும் சேர்ந்து ஸ்டார்ச் (starch) உண்டாகிறது.

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow (CH_2O) + O_2$$

இதற்கு வேண்டிய நீர் வேர்களால் உறிஞ்சப்பட்டு மேலே அனுப்பப்படுகிறது என்பதும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு காற்றிலிருந்து இலைகளால் உறிஞ்சப்பட்டுக் கீழ்நோக்கிச் செல்கிறது என்பதும் கதிரியக்க பாஸ்பரஸைப் (radio phosphorous) பயன்படுத்தின் தெரிகிறது. இதுபோல் ஒளிச் சேர்க்கையில் வெளியிடப்படும் ஆக்ஸிஜன் தாவரங்களால் உறிஞ்சப்படும் நீரிலிருந்து விடுவிக்கப்படுகிறது என்பதும் கதிரியக்க ஆக்ஸிஜனைப் (O^{18}) பயன்படுத்தின் தெரிகிறது.

மனித உடலில் செறிந்த உணவு, உணவுப் பாதையிலிருந்து எப்படிக் குருதி(blood)யுடன் கலந்து உடலின் மற்றப் பாகங்களுக்குச் செல்கிறது என்பது கதிரியக்க பாஸ்பரஸைப் பயன்படுத்தின் தெரிகிறது. தைராய்டு சுரப்பியில் (thyroid glands) உள்ள அயோடின் செறிவு கதிரியக்க அயோடினைப் பயன்படுத்தி தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

(ஆ) உயிரியல் ஆய்வுகளில் பயன்கள் : கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் இப்பொழுது நோய்களைக் கண்டறியவும், நோய்களைக் குணப்படுத்தவும் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. கதிரியக்க சோடியம் குருதி நோய்களைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது. தைராய்டு சுரப்பியில் ஏற்படும் குறையை நிவர்த்திக்க I^{131} பயன்படுத்தப்படுகிறது. கதிரியக்க கால்ஷியம் உடலில் எலும்புகள் வளர்ச்சி பெற எவ்வளவு கால்ஷியம் தேவை என்பதைக் கணக்கிடப் பயன்படுகிறது. கதிரியக்க கோபால்ட் γ-கதிர்களை உமிழ்கிறது. இந்தக் கதிர்கள் X-கதிர்களுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவைகள் புற்று நோயைக் கண்டறியவும் குணப்படுத்தவும்கூட பயன்படுத்தப்படுன்றன. அயோடோஃபுளோரசீன் (iodofluorescein) என்னும் பொருளில் கதிரியக்க அயோடின் உள்ளது. இதனைப் பயன்படுத்தி மூளையில் தோன்றும் கட்டிகள் இருக்கும் இடத்தை அறிய முடிகிறது. இதனால், அறுவைச் சிகிச்சை எளிதாகிறது.

வினாக்கள்

1. தனிமங்களில் எலக்ட்ரான்கள் அமைப்புப்பற்றி விவரிக்க.
[சென்னை பல்கலைக்கழகம்]

2. அணுவின் அமைப்புப்பற்றிச் சுருக்கி வரைக.

3. போர் அணுபற்றி விவரித்து எழுதுக.

4. கீழ்க்கண்டவைப்பற்றிக் குறிப்பு வரைக :
   (அ) அலைக்கொள்கை.
   (ஆ) ஆர்பிட்டால்கள்.
   (இ) ரூதர்ஃபோர்டின் அணு மாதிரி.

5. ஐசோடோப்புகள் என்றால் என்ன ? ஒரு தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகளை அடையாளம் காண்பது எப்படி ? என்பதை ஆய்வுடன் விளக்குக.

6. ஐசோடோப்புகள் எந்தெந்தத் துறைகளில் எவ்வெவ்வாறு பயன்படுகின்றன என்பதை விவரிக்க.

7. கதிரியக்கம் என்றால் என்ன ? கதிர்வீச்சின் வகைகள் யாவை ? கதிர்வீச்சின் சிறப்பியல்புகளைக் குறிப்பிடுக.

8. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் என்றால் என்ன? உயிர் வேதியியல், உயிரியல் ஆய்வுகளில் கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளின் பயன்களை விவரிக்க.

9. கீழ்க்கண்டவைபற்றிக் குறிப்பு எழுதுக:
   (அ) கதிரியக்க அழிவு.
   (ஆ) தனிம மாற்றங்கள்.

5. வேதியச் சமநிலை

(Chemical Equilibrium)

5·1. மீள் வினைகள் (Reversible Reactions)

ஒரு வேதி வினையைக் குறிக்கும் சமன்பாடு பொதுவாகக் கீழ்க்காணும்படி எழுதப்படும்.

$$A + B \longrightarrow C + D$$

(வினைபடு பொருள்) (வினை விளை பொருள்கள்)

இது வினையில் ஈடுபடும் பொருள்கள் (reactants) வேறு பொருள்களாக மாற்றப்படுவதைக் குறிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டு :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad [5·1]$$

இந்தச் சமன்பாடு அசெட்டிக் அமிலமும், எத்தில் ஆல்கஹாலும் வினைபுரிந்து எத்தில் அசெட்டேட் (எஸ்டர்), நீர் என்ற இரண்டு பொருள்களைத் தருவதைக் குறிக்கிறது. உண்மையில் இந்த வினை முற்றுப்பெறும் வரை நிகழ்வதில்லை. மாறாக வினை கலவை (reaction mixture)யில் எப்பொழுதும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப் படும் நான்கு பொருள்களும் அடங்கியிருக்கும்.

எத்தில் அசெட்டேட் (எஸ்டர்), நீர் இரண்டைமட்டும் கலந்தால் கிடைக்கும் கலவையிலும் மேற்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படும் நான்கு பொருள்களும் அடங்கியிருக்கும். இதற்குக் காரணம் கீழ்க்காணும் வினையாகும்.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH \quad [5·2]$$

இந்த வினை சமன்பாட்டி[5.1]ல் குறிக்கப்படும் வினைக்கு எதிர்வினை ஆகும். இப்படி முன்னோக்கியும் (forward) பின்னோக்கியும் (reverse) நிகழும் வினைகள் ' மீள் வினைகள் ' எனப்படும். இவைகளைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

நன்கு தெரிந்த சில மீள் வினைகள் :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$
$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$
$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$
$$MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$$

5·2. சமநிலை (Equilibrium State)

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

கலவை C, D இரண்டும் தோன்றத் துவங்கியதும் பின்னோக்கு வினை (reverse reaction) துவங்கும். இவ்வினை முதலில் மிகக் குறைந்த வேகத்தில் நிகழும். C, D இரண்டும் அதிக அளவு சேரச்சேர இந்த வினையின் வேகம் மிகுந்து கொண்டே போகும். மாறாக A, B இரண்டின் அளவு குறையக் குறைய முன்னோக்கு வினையின் (forward reaction) வேகம் குறைந்துகொண்டே வரும். ஒரு நிலையில் இரண்டு வினைகளும் ஒரே வேகத்தில் நிகழும். இது வினையில் சமநிலை எய்தப் பட்டதைக் குறிக்கும். இந்நிலையில் அமைப்பின் இயைபு (composition) மாறாதிருக்கும்.

5·3. வேதியச் சமநிலைகளின் வகையீடு (Classification of Chemical Equilibria)

வேதியச் சமநிலைகள் இரண்டு வகையாகப் பிரிக்கப்படும். அவை,

(1) ஒருபடித்தான சமநிலைகள்.
(2) பலபடித்தான சமநிலைகள்.

1. ஒருபடித்தான சமநிலைகள் (Homogeneous Equilibria) : ஒரு வினையில் வினைபடுபொருள்களும் (reactants), வினைபொருள் களும் (products) ஒரே நிலைமையில் (phase) இருப்பின் அவை களுக்கு இடையே நிலவும் சமநிலை ஒருபடித்தான சமநிலை எனப் படும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காண்பவைகளைக் குறிப்பிடலாம்.

(அ) ஹைடிரஜன் அயோடைடு, பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடு, டை-நைடிரஜன் டெட்ராக்ஸைடு போன்ற வைகள் சிதைதல். இந்தச் சிதைவுகளில் சிதைவடையும் பொருள் களும் வாயு நிலையில் உள்ளன ; வினைபொருள்களும் வாயு

நிலையில் உள்ளன. அதாவது, ஒரே நிலைமையில் வினை நிகழ்கிறது.

$$2HI \rightleftharpoons H_2+I_2$$
$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3+Cl_2$$
$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

(ஆ) எத்தில் ஆல்கஹாலை எஸ்டர் ஆக்கல்(esterification) போன்ற வினைகள். இவைகள் நீர்ம அமைப்பில்(liquid systems) நிகழ்கின்றன.

$$CH_3COOH+C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5+H_2O$$

உ. பலபடித்தான சமநிலைகள் (Heterogeneous Equilibria): ஒரு வினையில் வினைபடு பொருள்களும் (reactants) வினை விளை பொருள்களும் (products) ஒரே நிலையில் (phase) இல்லாமல் வெவ்வேறு நிலைமைகளில் இருப்பின் அவைகளுக்கு இடையே நிலவும் சமநிலை பலபடித்தான சமநிலை எனப்படும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காண்பவைகளைக் குறிப்பிடலாம்.

(அ) செஞ்சூடான இரும்பின்மீது நீராவியால் ஏற்படும் வினை:

$$\underset{\text{திண்மம்}}{3Fe} + \underset{\text{வாயு}}{4H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{திண்மம்}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{வாயு}}{4H_2}$$

இதில் வினைபடு பொருள்கள் இரண்டும் இரண்டு நிலைமைகளில் உள்ளன. இதுபோல் வினை விளைபொருள்களும் இரண்டு நிலைமைகளில் உள்ளன. அதாவது, வினை ஒரே நிலைமையில் (phase) நிகழ்வதில்லை.

(ஆ) மக்னீஷியம் கார்பனேட் சிதைதல்:

$$\underset{\text{திண்மம்}}{MgCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{திண்மம்}}{MgO} + \underset{\text{வாயு}}{CO_2}$$

இதில் வினைபடு பொருள் திண்ம நிலையில் உள்ளது. வினை விளைபொருள்கள் திண்ம நிலையிலும்,வாயு நிலையிலும் உள்ளன. அதாவது, வினை ஒரே நிலைமையில் (phase) நிகழ்வதில்லை.

5·4. பொருண்மைத் தாக்க விதி (Law of Mass Action)

1864-ல் குல்ட்பர்க் (Guldberg), வேஜ் (Wage) என்ற இரண்டு அறிவியல் அறிஞர்கள் ஒரு விதியினைத் தந்தனர். இது 'பொருண்மைத் தாக்க விதி' எனப்படும். இந்த விதி சமநிலை

எய்திய ஒரு வினையில் பொருண்மையால் ஏற்படும் விளைவுகளைப் பற்றிப் பொதுப்படக் கூறுகிறது.

'மாறாத வெப்பநிலையில் ஒரு வேதி வினையின் வீதமும் (rate) வினைபடு பொருள்களுடைய (reactants) வினைபடு பொருண்மையின் (active mass) பெருக்கற் பலனும் ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் அமையும்.' இது பொருண்மைத் தாக்க விதி.

இதில் வினைபடு பொருண்மை என்பது மூலக்கூறு செறிவினைக் (molecular concentration) குறிக்கிறது. இது ஒரு லிட்டரில் இருக்கும் ஒரு பொருளின் கிராம் மூலக்கூறுகளின் (மோல்களின்) எண்ணிக்கை ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டு: ஒரு லிட்டரில் இருக்கும் 21 கி. எடையுள்ள மக்னீஷியம் கார்பனேட். மக்னீஷியம் கார்பனேட்டின் மூலக்கூறு எடை 84. எனவே, 21 கிராம் எடையுள்ள மக்னீஷியம் கார்பனேட்டின் வினைபடு பொருண்மை $\frac{21}{84} = 0{\cdot}25$ ஆகும். ஒரு பொருளின் வினைபடு பொருண்மை பொதுவாக அதன் வாய்பாட்டைச் சதுர அடைப்பினுள் இடுதலால் குறிக்கப்படும்.

$$[MgCO_3] = 0{\cdot}25$$

5·5. சமநிலை மாறிலி (Equilibrium Constant)

கீழ்க்கண்ட மீள்வினையைக் கருத்தில் கொள்க.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

சமநிலையில் இருக்கும் A, B, C, D ஆகிய பொருள்களின் வினைபடு பொருண்மைகள் முறையே $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ என்க. பொருண்மைத் தாக்க விதிப்படி முன்னோக்கிய வினையின் வீதம் (R_f).

$$R_f \propto [A]\,[B]$$

அல்லது

$$R_f = K_f\,[A]\,[B]$$

இதில், K_f என்பது விகித மாறிலி (proportionality constant). இது வேக மாறிலி (rate constant) எனப்படும்.

இது போல் பின்னோக்கிய வினையின் வீதம் (R_r)

$$R_r \propto [C]\,[D]$$

சமநிலையில்

முன்னோக்கிய வினையின் வீதம் (R_f)

= பின்னோக்கிய வினையின் வீதம் (R_r).

எனவே,

$$K_f [A] [B] = K_r [C] [D]$$

அல்லது

$$\frac{K_f}{K_r} = \frac{[C] \; [D]}{[A] \; [B]} = K$$

இதில் K— சமநிலை மாறிலி.

இதுபோல் கீழ்க்கண்ட மீள் வினையைக் கருத்தில் கொள்க :

$$2A + BC \rightleftharpoons 3D$$

இந்த வினையைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதி, சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடலாம்.

$$A + A + BC \rightleftharpoons D + D + D$$

இதில் சமநிலை மாறிலி $= K = \dfrac{[D] \; [D] [D]}{[A] \; [A] [BC]}$

$$= \frac{[D]^3}{[A]^2 \; [BC]}$$

இதுபோல் கீழ்க்கண்ட மீள் வினையைக் கருத்தில் கொள்க.

$$n_1 A + n_2 B \rightleftharpoons n_3 C + n_4 D$$

இதில், சமநிலை மாறிலி $= K = \dfrac{[C]^{n_3} \; [D]^{n_4}}{[A]^{n_1} \; [B]^{n_2}}$

ஒரு வினையின் 'சமநிலை மாறிலி' வினைபடு பொருள்களின் செறிவு, வினைபொருள்களின் செறிவு, மந்தப் பொருள்களின் இருப்பு (presence of inert substances), வினைவேக மாற்றிகளின் இருப்பு (presence of catalysts) ஆகியவைகளைப் பொறுத்தது.

5·6. சமநிலை மாறிலியின் வெவ்வேறு வடிவங்கள் (Various Forms of the Equilibrium Constants)

ஒரு பொது மீள்வினையின்

$$n_1 A + n_2 B \rightleftharpoons n_3 C + n_4 D$$

சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[C]^{n_3} [D]^{n_4}}{[A]^{n_1} [B]^{n_2}}$$

பொருள்களின் செறிவுகளை (concentrations) இயம்ப இரண்டு முறைகள் உள்ளன. இவற்றைப் பொறுத்துச் சமநிலை மாறிலி இரண்டு வடிவங்களைப் பெறும்.

(1) சமநிலையில் இருக்கும் பொருள்களின் செறிவு மோல்கள்/லிட்டர் என்ற அலகால் குறிக்கப்படின் சமநிலை மாறிலி K_c என்று குறிக்கப்படும்.

$$K_c = \frac{(C_C)^{n_3} \times (C_D)^{n_4}}{(C_A)^{n_1} \times (C_B)^{n_2}}$$

இதில், C_C, C_D, C_A, C_B ஆகியவை முறையே C, D, A, B ஆகியவற்றின் செறிவுகள்.

(2) வாயு வினைகளில் செறிவுகளைக் குறிக்க மோல்கள்/லிட்டர் அலகுக்குப் பதிலாக வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் பயன்படுத்தப்படும். இப்பொழுது சமநிலை மாறிலி K_p என்று குறிக்கப்படும்.

$$K_p = \frac{P_C^{n_3} \times P_D^{n_4}}{P_A^{n_1} \times P_B^{n_2}}$$

இதில் P_A, P_B, P_C, P_D ஆகியவை முறையே A, B, C, D ஆகியவற்றின் அழுத்தங்கள்.

பருமனில் எந்த மாற்றமும் ஏற்படாதபோது வினைகளில் K_c-யின் மதிப்பு K_p-யின் மதிப்புக்குச் சமமாக இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு :

$$\underset{2\ \text{பருமன்}}{2HI} \rightleftharpoons \underset{1\ \text{பருமன்}}{H_2} + \underset{1\ \text{பருமன்}}{I_2}$$

பருமன் குறைவு ஏற்படும் வினைகளில் K_c-யின் மதிப்பு K_p-யின் மதிப்பைவிட அதிகமாக இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு :

$$\underset{1\ \text{பருமன்}}{N_2} + \underset{3\ \text{பருமன்}}{3H_2} \rightleftharpoons \underset{2\ \text{பருமன்}}{2NH_3}$$

5·7. பொருண்மைத் தாக்க விதியைச்செயற்படுத்தல் (Application of the Law of Mass Action)

பொருண்மைத் தாக்க விதியை ஒருபடித்தான சமநிலைகள், பலபடித்தான சமநிலைகள் ஆகிய இரண்டிலும் செயற்படுத்தலாம். இதற்காகச் சமநிலையில் இருக்கும் வினைக் கலவையில் (reaction mixture) உள்ள பொருள்களின் செறிவு தெரிய வேண்டும். இதிலிருந்து பொருண்மைத் தாக்க விதியின் சமன்பாட்டை வருவித்துச் சரி பார்க்கலாம்.

(அ) ஒருபடித்தான சமநிலைகள் (Homogeneous Equilibria): ஒருபடித்தான வினைகள் இரண்டு வகைப்படும். அவை, (i) வினைபடு பொருள்களின் மொத்த மூலக்கூறுகள் எண்ணிக்கையும், வினைபொருள்களின் மொத்த மூலக்கூறுகள் எண்ணிக்கையும் சமமாக இருக்கும் வினைகள். (ii) வினைபடு பொருள்களின் மொத்த மூலக்கூறுகள் எண்ணிக்கையும், வினைபொருள்களின் மொத்த மூலக்கூறுகள் எண்ணிக்கையும் சமமாக இல்லாத வினைகள்.

1. ஹைடிரஜன் அயோடைடு தொகுப்பு (Synthesis of Hydrogen Iodide): ஹைடிரஜன் அயோடைடு தொகுப்புக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படும்:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

V லிட்டர் கொள்ளளவு உள்ள மூடிய குழாயில் a மோல்கள் ஹைடிரஜனும் b மோல்கள் அயோடினும் இடப்பட்டு 450°C வெப்பநிலைக்குச் சூடாக்கப்படுவதாகக் கொள்க. இதனால், மேற்கண்ட வினை சமநிலை எய்தும். அடுத்துக் குழாயைத் திடீரென்று குளிரச் செய்வதாகக் கொள்க. இதனால், சமநிலை நிலையாக்கப் படும். இப்பொழுது தோன்றியுள்ள ஹைடிரஜன் அயோடைடின் செறிவு $2x$ என்க. (இது குழாயில் உள்ள கலவையைப் பகுத்து அறியப்படும்.)

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி x மோல்கள் ஹைடிரஜனும், x மோல்கள் அயோடினும் இணைந்து $2x$ மோல்கள் ஹைடிரஜன் அயோடைடு உண்டாகியுள்ளது. எனவே, சமநிலையில் பொருள்களின் செறிவை மோல்கள்/லிட்டர் என்ற அலகால் குறிப்பிடின் கீழ்க்கண்டவை ஆகும்.

$$[HI] = \frac{2x}{V}$$

$$[H_2] = \frac{(a-x)}{V}$$

$$[I_2] = \frac{(b-x)}{V}$$

இந்த வினைக்குப் பொருண்மைத் தாக்க விதிச் சமன்பாடு,

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)}$$

$$= \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

இதில் K_c என்பது சமநிலை மாறிலி. இதனை a, b, x ஆகியவற்றின் மதிப்புத் தெரிந்தால் கணக்கிடலாம்.

இந்தச் சமன்பாட்டில் பருமன் (V) இடம் பெறவில்லை. எனவே, சமநிலை, பருமனையும் அதனால் அழுத்தத்தையும் பொறுத்தது அன்று என்பதை அறியலாம்.

(அ) சமநிலையின்மீது அழுத்தத்தால் ஏற்படும் விளைவு (Effect of Pressure on the Equilibrium)

சமன்பாடு

$$\begin{array}{ccccc} H_2 & + & I_2 & \rightleftharpoons & 2HI \\ (a-x) & & (b-x) & & 2x \end{array}$$

சமநிலையில் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை

$$= (a-x) + (b-x) + 2x$$

$$= a - x + b - x + 2x$$

$$= (a+b).$$

எனவே, சமநிலையில் இருக்கும் கலவையில் ஒவ்வொரு பொருளின் மோல் பின்னம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$H_2 = \left(\frac{a - x}{a + b}\right)$$

$$I_2 = \left(\frac{b - x}{a + b}\right)$$

$$HI = \left(\frac{2x}{a + b}\right)$$

மொத்த அழுத்தம் p என்க. இதனுல் ஒவ்வொன்றின் பகுதி அழுத்தம் = மோல் பின்னம் × மொத்த அழுத்தம் கீழ்க்காண்ப தாகும்.

$$P_{H_2} = \left(\frac{a - x}{a + b}\right)^p$$

$$P_{I_2} = \left(\frac{b - x}{a + b}\right)$$

$$P^2_{HI} = \left(\frac{2x}{a + b}\right)^2$$

செறிவுக்குப் பதிலாகப் பகுதி அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தின் சமநிலை மாறிலி

$$K_p = \frac{p^2_{HI}}{p_{H_2} \times p_{I_2}}$$

$$= \frac{\left[\frac{2x}{a + b}\right]^2 P^2}{\left[\frac{a - x}{a + b}\right] P \times \left[\frac{b - x}{a + b}\right]^2}$$

$$= \frac{4x^2}{(a - x)(b - x)}$$

இது செறிவினைப் பயன்படுத்திப் பெற்ற வெளிப்பாட்டை ஒத்துள்ளது. இதில் அழுத்தம் (p) இடம் பெறவில்லை. எனவே, சமநிலை அழுத்தத்தைப் பொறுத்தது அன்று என்பதை அறியலாம்.

(ஆ) சமநிலையின்மீது பொருள்கள் சேர்ப்பால் ஏற்படும்விளைவு (Effect of Adding Substances to the Equilibrium)

சமநிலை எய்திய வினையில் ஹைடிரஜனைச் சேர்த்தால் ஹைடிரஜனின் பகுதி அழுத்தம் மிகும். இதனால், சமநிலையைக் காக்க வேண்டி அதிக அளவு அயோடின் ஹைடிரஜனுடன் இணையும். அதிக அளவு ஹைடிரஜன் அயோடைடு உண்டாகும். மேலும், ஹைடிரஜன் அயோடைடு பிரிகை (dissociation) குறையும். இதுபோன்ற விளைவே சமநிலையில் அயோடினைச் சேர்ப்பினும் ஏற்படும்.

2. பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு பிரிகை (Dissociation of Phosphorus Pentachloride) : இந்த வினை கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி நிகழும்.

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

துவக்கத்தில் V லிட்டரில் a மோல்கள் பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு இருந்தது என்றும், இதில் x மோல்கள் பிரிகை அடைந்து சமநிலையில் x மோல்கள் பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடையும், x மோல்கள் குளோரினையும் தந்தது என்றும் கொள்க. எனவே, சமநிலையில்

$$\begin{array}{ccc} PCl_5 & \rightleftharpoons PCl_3 & + \ Cl_2 \\ a-x & x & x \end{array}$$

$$[PCl_5] = \frac{a-x}{V}$$

$$[PCl_3] = \frac{x}{V}$$

$$[Cl_2] = \frac{x}{V}$$

இந்த வினைக்குப் பொருண்மைத் தாக்க விதிச் சமன்பாடு

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$$= \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V}}$$

$$= \frac{x^2}{(a-x)\,V}$$

இந்த வெளிப்பாட்டில் V தொகுதியில் (denominator) காணப்படுகிறது. எனவே, V-யின் மதிப்பு அதிகமாயின் $\frac{x^2}{a-x}$-ன் மதிப்பு அதிகமாகும். அதாவது, பருமன் அதிகரிப்பின் பிரிகை அதிகமாகும் (x அதிகமாகும்).

(அ) அழுத்தத்தால் விளைவு (Effect of Pressure):

சமன்பாடு

$$\underset{(a-x)}{PCl_5} \rightleftharpoons \underset{x}{PCl_3} + \underset{x}{Cl_2}$$

சமநிலையில் மோல்களின் மொத்த எண்ணிக்கை

$$= (a-x) + x + x = (a+x)$$

மொத்த அழுத்தம் P எனின், ஒவ்வொரு வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் (மோல் பின்னம் × மொத்த அழுத்தம்) கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$p_{PCl_5} = \left[\frac{a-x}{a+x}\right]P$$

$$p_{PCl_3} = \left[\frac{x}{a+x}\right]P$$

$$p_{Cl_2} = \left[\frac{x}{a+x}\right]P$$

எனவே, சமநிலை மாறிலி

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \times p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}}$$

$$= \frac{\left[\frac{x}{a+x}\right]P \times \left[\frac{x}{a+x}\right]P}{\left[\frac{a-x}{a+x}\right]P}$$

$$= \frac{x^2}{(a-x)(a+x)}P$$

இதில் K_p சமநிலை மாறலி. இந்த வெளிப்பாட்டில் P பகுதியில் (numerator) காணப்படுகிறது. எனவே, Pயின் மதிப்பு மிகுந்தால் x-ன் மதிப்புக் குறையும். அதாவது, அழுத்தம் மிகுந்தால் பிரிகை குறையும்; அழுத்தம் குறைந்தால் பிரிகை மிகும்.

(ஆ) பொருள்கள் சேர்ப்பால் விளைவு (Effect of Adding Substances) : வினை பொருள்களில் ஏதேனும் ஒன்றை (எடுத்துக் காட்டு : குளோரின்) சமநிலையில் இருக்கும் கலவையில் சேர்த்தால், அதிக அளவு பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடு குளோரினுடன் வினை புரிந்து பாஸ்பரஸ் பெண்டாகுளோரைடைத் தரும். இதனால், பாஸ்பரஸ் பெண்டாகுளோரைடின் பிரிகை குறையும்.

சமநிலையில் ஏதேனும் வினை புரியா வாயுவைச் சேர்த்தால் அமைப்பின் அழுத்தம் மிகும். ஆனால், வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தம் மாறாது. எனவே, சமநிலை சிறிதும் பாதிக்கப்படாது.

3. டைநைட்ரஜன் டெட்ராக்ஸைடு பிரிகை (Dissociation of Dinitrogen Tetroxide): இந்த வினை கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின் படி நிகழ்கிறது :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

துவக்கத்தில் V லிட்டரில் a மோல்கள் டைநைட்ரஜன் டெட்ராக்ஸைடு இருந்தது என்றும், அதில் x மோல்கள் பிரிகை அடைந்து $2x$ மோல்கள் நைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு உண்டானது என்றும் கொள்க. எனவே, சமநிலையில்

$$\begin{array}{ccc} N_2O_4 & \rightleftharpoons & 2NO_2 \\ a-x & & 2x \end{array}$$

N_2O_4, NO_2 ஆகியவற்றின் வினைபடு பொருண்மைகள் முறையே,

$$[N_2O_4] = \frac{a-x}{V}$$

$$[NO_2] = \frac{2}{V}$$

இந்த வினைக்கான பொருண்மைத் தாக்க விதிச் சமன்பாடு

$$K_c = \frac{[NO_2]\,[NO_2]}{[N_2O_4]}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)\left(\frac{2x}{V}\right)}{\frac{a-x}{V}}$$

$$= \frac{4x^2}{(a-x)V}$$

இதில் V தொகுதியில் உள்ளது. எனவே, பருமன் மிகுந்தால் x-ன் மதிப்பு (பிரிகை) மிகும். அதாவது, பிரிகை அடைதல் மிகும்.

அழுத்தத்தால் விளைவு (Effect of pressure) : சமன்பாடு

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$
$$a-x \qquad\qquad 2x$$

சமநிலையில் மோல்களின் மொத்த எண்ணிக்கை

$$= a - x + 2x = a + x$$

மொத்த அழுத்தம் P எனின், ஒவ்வொன்றின் பகுதி அழுத்தம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$p_{N_2O_4} = \left[\frac{a-x}{a+x}\right]P$$

$$p_{NO_2} = \left[\frac{2x}{a+x}\right]P$$

$$K_p = \frac{p_{NO_2} \times p_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}$$

$$= \frac{\left[\frac{2x}{a+x}\right]P \times \left[\frac{2x}{a+x}\right]P}{\left[\frac{a-x}{a+x}\right]P}$$

$$\frac{4x^2}{(a+x)(a-x)}P$$

இதில் P பகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே, P குறையின் x மிகும். அதாவது, அழுத்தக் குறைவு N_2O_4-ன் பிரிகையை அதிகமாக்கும்.

4. அம்மோனியா தொகுப்பு (Synthesis of Ammonia): இந்த வினை கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின்படி நடக்கிறது.

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$
$$(a-x) \quad (b-3x) \qquad\qquad 2x$$

$$[N_2] = \left(\frac{a-x}{V}\right)$$

$$[H_2] = \left(\frac{b-3x}{V}\right)$$

$$[NH_3] = \frac{2x}{V}$$

இந்த வினைக்குப் பொருண்மைத் தாக்க விதிச் சமன்பாடு

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)^3}$$

$$= \frac{4x^2\,V^2}{(a-x)\,(b-3x)^3}$$

இதில் V பகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே, பருமன் (V) குறைந்தால் தொகுப்பு விகிதம் (x) மிகும். பருமன் குறைப்பு அழுத்தம் மிகுந்தால் ஏற்படும்.

அழுத்தத்தால் விளைவு (Effect of Pressure) :

சமன்பாடு

$$\underset{(a-x)}{N_2} + \underset{(b-3x)}{3H_2} \rightleftharpoons \underset{2x}{2NH_3}$$

சமநிலையில் மோல்களின் மொத்த எண்ணிக்கை

$$= (a-x) + (b-3x) + 2x$$
$$= a + b - 2x$$

மொத்த அழுத்தம் P எனின் ஒவ்வொரு வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$P_{N_2} = \left(\frac{a-x}{a+b-2x}\right)P$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{b-3x}{a+b-2x}\right)P$$

$$P_{NH_3} = \left(\frac{2x}{a+b-2x}\right)P$$

எனவே, சமநிலை மாறிலி

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3}$$

$$= \frac{\left[\left(\frac{2x}{a+b-2x}\right)P\right]^2}{\left(\frac{a-x}{a+b-2x}\right)P \times \left[\left(\frac{b-3x}{a+b-2x}\right)P\right]^3}$$

$$= \frac{4x^2(a+b-2x)^2}{(a-x)(b-3x)^3 P^2}$$

இதில் P தொகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே, அழுத்தம் மிகுந்தால் தொகுப்பு விகிதம் அதிகரிக்கும் (x-ன் மதிப்பு அதிகரிக்கும்).

(ஆ) பலபடித்தான சமநிலைகள் (Heterogeneous Equilibria): சமநிலையில் இருக்கும் வினைக் கலவையில் உள்ள பொருள்கள் ஒரே நிலைமையில் இல்லாதிருப்பின் அந்தச் சமநிலைகள் பலபடித்தான சமநிலைகள் எனப்படும்.

இதற்கு எடுத்துக்காட்டு :

$$\underset{\text{திண்மம்}}{CaCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{திண்மம்}}{CaO} + \underset{\text{வாயு}}{CO_2}$$

இந்த வினையில் சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

திண்ம நிலையில் உள்ள CaO, $CaCO_3$ இரண்டின் செறிவும் அவைகளின் அடர்த்தியைப் பொறுத்தது. இவைகளின் செறிவை வேதி முறையால் மாற்றுதல் இயலாது. எனவே, திண்மங்களின் மாறுத செறிவை மேற்கண்ட மாறிலி K-யில் இணைத்து உண்மையான சமநிலை மாறிலி பெறப்படும். எனவே,

$$\underset{\text{திண்மம்}}{CaCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{திண்மம்}}{CaO} + \underset{\text{வாயு}}{CO_2}$$

வினையின் உண்மையான சமநிலை மாறிலி

$$K_c = [CO_2]$$

அல்லது

$$K_p = p_{CO_2}$$

இந்த வினையில் சமநிலை மாறிலி, ஒரே வாயுவின் பகுதி அழுத்தத்தால் (partial pressure) தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

5·8. லீ சாட்டிலியர்—ப்ரான் தத்துவம் (Le Chatelier—Braun Principle)

சமநிலையில் இருக்கும் அமைப்புகளில் வெப்பநிலை, அழுத்தம், செறிவு ஆகியவைகளால் ஏற்படும் விளைவுகளைப் பற்றி லீ சாட்டிலியர், ப்ரான் என்ற இரண்டு அறிவியல் அறிஞர்கள் ஆராய்ச்சி செய்தனர். அதன் முடிவாக அவர்கள் 1888-ல் ஒரு தத்துவத்தை வெளியிட்டனர். அது லீ சாட்டிலியர்—ப்ரான் தத்துவம் எனப்படும். அந்தத் தத்துவப்படி, ‘ஒரு வேதி அமைப்பு (chemical system) சமநிலையில் இருந்து, அதன் சமநிலைக்கான காரணக் கூறுகளில் ஒன்று மாற்றப்படின் மாற்றத்தின் விளைவைக் குறைக்கும் அல்லது நீக்கும் வகையில் அந்தச் சமநிலை மாறும்.’

(அ) வெப்பநிலையில் ஏற்படும் விளைவு (Effect of Temperature): கீழ்க்காணும் வெப்பம் உமிழ்வினைகளைக் (exothermic reactions) கருத்தில் கொள்வோம்.

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 23{,}000 \text{ கலோரி}$$
$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22{,}400 \text{ கலோரி}$$

இந்த வினைகளில் வெப்ப நிலையைக் குறைத்தால் வெப்பம் வெளியிடப்படும் திசை நோக்கி சமநிலை நகரும். எனவே, அதிக விளைபொருள் (SO_3 அல்லது NH_3) கிடைக்கும். இப்படி லீ சாட்டிலியர் தத்துவத்திலிருந்து குறைந்த வெப்பநிலை SO_3, NH_3 ஆகிய இரண்டும் உண்டாவதற்குச் சாதகமாக இருக்கிறது என்பதை அறிய முடிகிறது. இந்தக் கணிப்பு பரிச முறையில் (contact process) SO_3 தயாரிப்பதிலும், ஹேபர் முறையில் NH_3 தயாரிப்பதிலும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(ஆ) அழுத்தத்தால் ஏற்படும் விளைவு (Effect of Pressure): வினைபடுபொருள்களின் பருமனைவிட விளைபொருள்களின் பருமன் குறைவாக இருக்கும், கீழ்க்காணும் வினைகளைக் கருத்தில் கொள்க.

$2SO_2$	+	O_2	$\rightleftharpoons$	$2SO_3$
2 பருமன்		1 பருமன்		2 பருமன்
N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
1 பருமன்		3 பருமன்		2 பருமன்

இந்த வினைகளில் அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் பருமன் குறையும் திசை நோக்கிச் சமநிலை நகரும். எனவே, அதிக வினைபொருள் (SO_3 அல்லது NH_3) கிடைக்கும். இப்படி லீ சாட்டிலியர் தத்துவத்திலிருந்து அதிக அழுத்தம் SO_3, NH_3 ஆகிய இரண்டும் உண்டாவதற்குச் சாதகமாக இருக்கிறது என்பதை அறிய முடிகிறது.

பரிச முறையில் SO_3 தயாரிக்கும்போது வளி அழுத்தத்திலேயே வினை தடையின்றி நிகழ்கிறது. எனவே, நடைமுறையில் அழுத்தம் சிறிது கூட்டப்படுகிறது. ஹேபர் முறையில் NH_3 தயாரிக்கும்போது N_2, H_2 கலவை ஏறத்தாழ 200 வளி அழுத்தத்திற்கு உள்ளாக்கப்படுகிறது.

(இ) செறிவால் ஏற்படும் விளைவு (Effect of Concentration) : சமநிலையில் இருக்கும் ஏதாவது ஒரு பொருளை அமைப்பில் இட்டால் அதனைப் பயன்படுத்திக்கொள்ளும் திசையில் சமநிலை மாறும். எடுத்துக்காட்டு :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

இந்தச் சமநிலையில் N_2 அல்லது H_2 சேர்த்தால் அதிக அம்மோனியா கிடைக்கும். எனவே, சமன்பாடு குறிக்கும் நைட்ரஜன் : ஹைட்ரஜன் விகிதம் 1 : 3யை விட அதிகம் இருக்கும்படி அதிக ஹைட்ரஜன் பயன்படுத்துகிறது. இதுபோல SO_3 உண்டாகும் வினை :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

இதில் சமன்பாடு குறிக்கும் ஆக்ஸிஜன் : கந்தக-டை ஆக்சைடு விகிதமாகிய 1 : 2ஐவிட அதிகம் இருக்கும்படி அதிக அளவு ஆக்ஸிஜன் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதனால் கிடைக்கக் கூடிய SO_3-ன் அளவு அதிகரிக்கப்படுகிறது.

வினாக்கள்

1. கீழ்க்காண்பவைகளை வரையறுக்க :—
   (அ) வெப்பம் உமிழ் வினை.
   (ஆ) வெப்பம் கொள் வினை.
   (இ) மீள் வினை.

   ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலம் சிதைதலை நிறை தாக்க விதியைப் பயன்படுத்தி விளக்குக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '62]

2. நிறைதாக்க விதியைக் கூறி, விளக்குக.

கீழ்க்காணும் சமநிலைகளுக்கு அந்த விதியைப் பயன்படுத்துவதுபற்றி விவரிக்க.

$$PCl_5 \longrightarrow PCl_3 + Cl_2$$

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

[செ.ப., செப்டம்பர் '62]

3. நிறைதாக்க விதியைப்பற்றிக் குறிப்புகள் வரைக.

[செ. ப., செப்டம்பர் '63]

4. மாருத வெப்பநிலையில் HI பிரிகையுறுதலின் விகிதம் அழுத்தத்தால் மாறுவதில்லை என்பதை விளக்குக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '65]

5. ஒரு மீள் வினையில் சமநிலை மாறிலி என்பதன் பொருள் என்ன? சமநிலை மாறிலி என்பது சமநிலையில் முன்னேக்கு, பின்னேக்கு வினைகளின் திசைவேக மாறிலிகளுக்கு இடையேயான விகிதமே என்பதைக் காட்டுக. டைநைட்ரஜன் டெட்ராக்ஸைடு பிரிகையுறும் விகிதத்தில் அழுத்தத்தால் ஏற்படும் விளைவுகளை விவரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '66]

6. ஹேபர் முறையில் அம்மோனியா தயாரிப்பதில் பயன்படும் பௌதிக வேதியியல் கொள்கைகளை விவரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '67]

7. சமநிலை மாறிலிபற்றிக் குறிப்பு வரைக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '67]

8. நிறைதாக்க விதியை எண்பிப்பதற்கான ஆய்வுகளைப்பற்றி விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '67]

9. ஹைட்ரஜன் அயோடைடு, பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு அமைப்புகளைக் கருத்தில் கொண்டு நிறைதாக்க விதியைக் கூறி விளக்குக.

[செ. ப., செப்டம்பர் '69]

6. மின் வேதியியல்

(Electro Chemistry)

6·1. உலோகங்களின் மின் கடத்தும் தன்மை (Electrical Conductivity of Metal)

உலோகங்கள் மின்சாரத்தை நன்கு கடத்துகின்றன. எனவே, உலோகங்கள் மின் கடத்து பொருள்கள் (conductors of electricity) எனப்படும். உலோகங்களில் எளிதாக நகரக்கூடிய சில எண்ணிக்கையுள்ள எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இவை மின் புலம் (electric field) ஏற்படின் மிக எளிதாகத் தடையின்றி நகர்கின்றன. இதுவே, உலோகங்கள் மின்கடத்துப் பொருளாக இருப்பதற்குக் காரணம் ஆகும். ஒரு மின் மூலத்தின் இரு முனைகளுடன் ஓர் உலோகக் கம்பியை இணைத்தால் மின்னோட்டம் நிகழ்கிறது. அதாவது, எதிர்மின்வாயில் (negative electrode) இருந்து எலக்ட்ரான்கள் நேர்மின்வாய்க்கு(positive electrode) ஓடுகின்றன. இந்த எலக்ட்ரான்களின் ஓட்டத்தில் ஓரளவு மின்சாரம் கம்பியின் ஒரு முனையிலிருந்து மறு முனைக்குச் செல்கின்றது. இதனால் கம்பியின் அமைப்பில் எந்த மாற்றமும் நிகழ்வதில்லை. இதற்குக் காரணம் மின் கடத்தலாகும். கம்பியின் ஒரு முனையிலிருந்து மின்கலத்தினுள் பாயும் எலக்ட்ரான்களுக்குச் சமமான எலக்ட்ரான்களை மின்கலத்திலிருந்து கம்பியின் மறுமுனை பெறுகிறது.

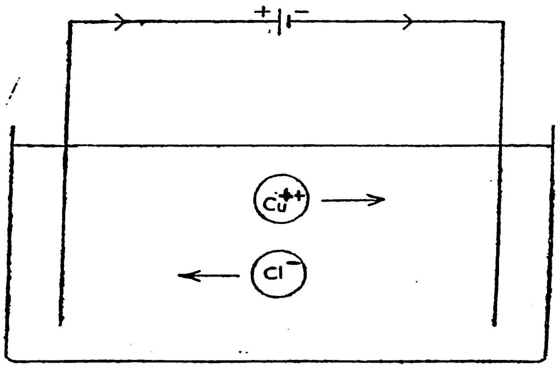
6·2. நீர்க் கரைசல்களின் மின் கடத்தும் தன்மை (Electrical Conductivity of Aqueous Solutions)

சில குறிப்பிட்ட கரைசல்களும் (liquids) மின்சாரத்தை நன்கு கடத்துகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, குப்ரிக் குளோரைடு (cupric chloride) நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசல். இதில் இரண்டு பிளாட்டினம் தண்டுகளை (electrodes) வைத்து, ஒரு மின்கலத்துடன் இணைப்பின் மின்சாரம் ஓடுகிறது. இதனால், கீழ்க்காணும் மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன.

(அ) தாமிரம் (copper) எதிர்மின்வாயில் (cathode) படிகிறது.

(ஆ) வாயுக் குமிழ்கள் (Cl_2) நேர்மின்வாயில் (anode) வெளிப்படுகின்றன.

(இ) ஒவ்வொரு மின்வாய்க்கும் அருகிலுள்ள கரைசலில் சிறிதளவு எடுத்துப் பகுத்துக் காணின் கிடைக்கும் முடிவுகள் ஒன்றாக இருப்பதில்லை.



படம் 6·1.
மின்பகுளியில் மின் கடத்தல்.

உலோகங்கள் மின்சாரத்தைக் கடத்துவதற்கும், குப்ரிக் குளோரைடு கரைசல் மின்சாரத்தைக் கடத்துவதற்கும் உள்ள வேறுபாடு மேற்கண்ட குறிப்புகளிலிருந்து புலனாகும். இதற்குக் காரணம் குப்ரிக் குளோரைடின் இயல்பாகும். இது ஓர் அயனிச் சேர்மம் (electrovalent compound). எனவே, அயனித்தன்மை (ionic in nature) உடையது. கரைசலில் இதன் அயனிகள் தனித்தனியே எளிதாக நகரக்கூடியன. ஆகையால், ஒரு மின் அழுத்தம் தோற்றுவிக்கப்பட்டவுடன் காப்பர் அயனிகள் (copper ions) எதிர்மின்வாய் (cathode) நோக்கியும், குளோரைடு அயனிகள் (chloride ions) நேர்மின்வாய் (anode) நோக்கியும் நகர்கின்றன. இது படம் 6·1-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இப்படி மின்சாரம் கரைசலின் ஒரு பக்கத்தில் இருந்து மறு பக்கத்திற்கு அயனிகளால் (ions) எடுத்துச் செல்லப்படுகிறது. எலக்ட்ரான்களால் எடுத்துச் செல்லப்படுவதில்லை. இந்த வகையான மின் கடத்தல் நிகழும் கரைசல்கள் அனைத்தும் மின்பகுளிகள் (electrolytes) எனப்படும்.

காப்பர் அயனிகள் எதிர்மின்வாயில் (cathode) இருந்து எலக்ட்ரான்களை ஏற்றுக் காப்பர் அணுக்களாக மாறி எதிர்மின்வாயில் படிகின்றன. நேர்மின்வாயில் (anode) குளோரைடு அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை இழந்து குளோரின் வாயுவாக மாறிக்

குமிழ்களாக வெளியிடப்படுகின்றன. இப்படி மின்னோட்டத்தால் ஒரு மின்பகுளி சிதைதல் மின்னாற் பகுப்பு (electrolysis) எனப் படும்.

எதிர்மின் வாயில்

$$Cu^{++} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

நேர்மின் வாயில்

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2$$

இப்படி, குளோரைடு அயனிகளால் இழக்கப்பட்டு நேர்மின் வாயால் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட அதிகப்படியான எலக்ட் ரான்கள் எதிர்மின்வாய் நோக்கிக் கம்பியில் ஓடி எதிர் மின் வாயால் காப்பர் அயனிகளுக்கு வழங்கப்படுகின்றன.

அனைத்துப் பொருள்களின் நீர்க்கரைசல்களும் குப்ரிக் குளோரைடு கரைசலைப்போல் மின்சாரத்தைக் கடத்துவதில்லை; மின்னாற் பகுப்பு அடைவதில்லை. இப்படிப்பட்ட பொருள்கள் மின்பகாப் பொருள்கள் (non-electrolytes) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டு : *சர்க்கரைக் கரைசல்* (sugar solution). இது மின்சாரத்தைக் கடத்துவதில்லை ; மின்சாரத்தால் சிதைவதில்லை. எனவே, இது ஒரு மின்பகாப் பொருள் ஆகும். பொதுவாக அமிலங்கள் (acids), காரங்கள் (bases), உப்புகள் (salts) ஆகியன மின்பகுளிகள். சர்க்கரை, ஆல்கஹால், பென்சீன் போன்றவை மின்பகாப் பொருள்கள் ஆகும்.

6·3. அயனிக் கொள்கை (Ionic Theory)

பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டில் கரைசலில் உள்ள மின் பகுதிகள் மின்னோட்டத்தால் சிதைவதை விளக்க எண்ணிறந்த முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. அவைகளில் மிகவும் குறிப்பிடத்தகுந்த ஒன்று மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கை (theory of electrolytic dissociation). இது பொதுவாக, 'அயனிக் கொள்கை' எனப்படும். இது 1883-க்கும் 1887-க்கும் இடைப்பட்ட ஆண்டுகளில் அர்ஹீனியஸ் (Arrhenius) என்ற ஸ்வீடன் நாட்டு வேதியியல் வித்தகரால் அறிமுகப்படுத்தப்பட்டது. இது, அது வரை தொடர்பின்றிக் கிடந்த உண்மைகளை வெற்றிகரமாகத் தொடர்புபடுத்தியது. அதற்குப் பின்னும் விரிந்து பெருகிய அறிவியல் புலத்தில் மறுக்கப்படாமல் நின்றது. இந்தக் கொள்கை கீழ்க்கண்ட முக்கியப் புனைவுகள் (postulates) மீது அமைந்தது.

(1) மின்பகுபொருள்கள் அயனிகளால் (ions) ஆனவை. அயனிகள் என்பவை மின்சுமை (electric charge) உடைய

அணுக்கள் அல்லது அணுக்களின் குழுக்கள் (groups of atoms) ஆகும். அயனிகளில் நேர்மின்சுமை (positive charge) உடைய அயனிகள் எதிர் அயனிகள் (cation) என்றும் எதிர்மின்சுமை (negative charge) உடைய அயனிகள் நேர் அயனிகள் (anion) என்றும் பெயர்பெறும்.

(2) அனைத்து மின்பகுளிகளும் கரைசலில் நேர் அயனிகளாகவும் எதிர் அயனிகளாகவும் ஓரளவு தாமாகவே பிரிகை யுறுகின்றன.

(3) கரைசலில் மின்பகுளி அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதல் ஒரு மீள்வினை (reversible) ஆகும். பிரிகையின் அளவு மின் பகுளியின் இயல்பு, கரைசலின் செறிவு, வெப்பநிலை ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது.

(4) மின்பகுளிகள் அயனிகளால் ஆனவை. எனினும், மின் சுமையற்றன (electrically neutral). எனவே, ஒரு மின்பகுளியில் உள்ள நேர் மின்சுமைகளின் எண்ணிக்கை எதிர் மின்சுமைகளின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம்.

(5) ஒரு மின்பகுளியின் கரைசல் வழியாக மின்னோட்டம் செலுத்தப்படின் எதிர்அயனிகள் (cations) எதிர்மின்வாய் (cathode) நோக்கியும் நேர்அயனிகள் (anions) நேர்மின்வாய் (anode) நோக்கியும் நகர்கின்றன.

(6) மின்பகுளிக் கரைசலின் வழியாக மின்னோட்டம் நிகழின் மின்பகுளி சிதைவடைகிறது. இதனால், கிடைக்கும் எதிர் அயனிகள் (cations) எதிர்மின்வாயில் எலக்ட்ரான்களை ஏற்று மின் சுமையை இழக்கின்றன. நேர் அயனிகள் (anions) நேர்மின் வாயில் எலக்ட்ரான்களை இழந்து மின்சுமையை இழக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, குப்ரிக் குளோரைடு (cupric chloride) கரைசல் வழியாக மின்னோட்டம் நிகழ்ந்தால் கீழ்க்காணும் வகையில் பிரிகை நிகழ்கிறது :

$$CuCl_2 \longrightarrow Cu^{++} + 2Cl^-$$

எதிர்மின்வாயில்

$$Cu^{++} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

நேர்மின்வாயில்

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2$$

(7) கரைசலில் உள்ள அயனிகள் எப்பொழுதும் மீண்டும் இணைந்து மின்சுமையற்ற மூலக்கூறுகளை உருவாக்க எத்தனிக்

கின்றன. இதனால், அயனிகளுக்கும் பிரிகையுரு மூலக்கூறு களுக்கும் (non-ionised molecules) இடையில் ஓர் இயங்கு சம நிலை நிலவுகிறது. எடுத்துக்காட்டு : அசெட்டிக் அமிலம்.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

அசெட்டிக் அமிலம் ஹைட்ரோனியம் அயனி அசெட்டேட் அயனி

(8) கரைசலில் உள்ள அயனிகள் மூலக்கூறுகளைப்போல் நடந்து கீழ்க்காணும் விளைவுகளை ஏற்படுத்துகின்றன.

(அ) உறைநிலைத் தாழ்வு (Depression in Freezing point)

(ஆ) கொதிநிலை ஏற்றம் (Elevation of Boiling point)

(இ) ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு (Lowering the vapour pressure).

ஒரு மின்பகுளியின் ஒரு மூலக்கூறு இரண்டு அயனிகளாகப் பிரிகை அடையுமானால் ஏற்படும் விளைவுகள் இயல்பாக இருக்க வேண்டியதைவிட இரு மடங்கு இருக்கும்; மூன்று அயனி களாகப் பிரிகை அடையுமானால் ஏற்படும் விளைவுகள் மூன்று மடங்கு இருக்கும்.

(9) கரைசலில் உள்ள மின்பகுளியின் பண்புகள் (properties) என்பவை அயனிகளின் பண்புகளே. இப்படி, நீர்க் கரைசல்களில் அமிலப் பண்புகள் H^+ அயனிகளாலும், காரப் பண்புகள் OH^- அயனிகளாலும் ஏற்படுகின்றன.

அயனிக் கொள்கை அறிமுகப்படுத்தப்பட்டபோது அதற் கான ஆய்வுச் சான்றுகள் (experimental evidences) கிடைக்க வில்லை. அதனால், கரைசல்களில் அயனிகள் நிலவுகின்றன என்பதை நிரூபிக்க இயலவில்லை. ஆனால், இருபதாம் நூற்றுண்டின் துவக்கத்தில் திடப்பொருள்களை X-கதிர்களைக் கொண்டு ஆராய்ந்ததில் கிடைத்த பின்வரும் முடிவுகள் அயனிக் கொள்கைக்குச் சான்ருக அமைந்தன. பெரும்பாலான உப்புகள் அவைகளின் திடநிலையிலும் அயனிகளால் ஆனவை.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

Na^+Cl^-

$Ca^{++}Cl_2^{--}$

$Cu^{++}SO_4^{--}$

அயனிகளால் ஆன திடப்பொருள்கள் நீரில் கரையும்போது இந்த அயனிகள் பெரும்பான்மையானவை கரைப்பானுல் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று பிரிகின்றன. பிரிகை அடைந்த அயனிகள் கரைசலில் தங்கு தடையின்றி நகர்கின்றன. மேலும், இந்த அயனிகளின் தோற்றம் இதிலுள்ள பிணைப்பு (bonding) பற்றிய பல்வேறு கொள்கைகளால், குறிப்பாக இணைதிறன் பற்றிய எலக்ட்ரான் கொள்கையால் (electronic theory of valency) நன்கு விளக்கப்படுகிறது.

6·4. மின்பகுளிகளின் வகைகள் (Types of Electrolytes)

மின்பகுளிகள் கரைசலில் அயனிகளாகப் பிரிகையுறுகின்றன. எனினும், அனைத்து மின்பகுளிகளிலும் பிரிகை அடைதல் முழுமை பெறுவதில்லை. எடுத்துக்காட்டு : அசெட்டிக் அமிலம் (acetic acid). இது செறிவு மிகுந்த கரைசல்களில் சிறிதளவே பிரிகை அடைகிறது. செறிவு குறையக் குறைய அதாவது, கரைசல் நீர்க்க நீர்க்கப் பிரிகை அடைதல் மிகுகிறது.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

இப்படிக் கரைசலில் அயனிகளுக்கும் பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையில் சமநிலை நிலவுகிறது. கரைசல் நீர்க்க நீர்க்க இந்தச் சமநிலை (equilibrium) வலப் பக்கம் நகர்கிறது. அதாவது, அயனியாதல் மிகுகிறது. இப்படிப்பட்ட மின்பகுளிகள் ‘குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகள்’ (weak electrolytes) எனப்படும்.

கரைசல்களில் பல மின்பகுளிகள் அயனியாதல் முழுமையாக நிகழ்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக சோடியம் குளோரைடு, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், காப்பர் சல்ஃபேட், சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, கந்தக அமிலம், நைட்ரிக் அமிலம் முதலியன. இவை அனைத்துச் செறிவுகளிலும் (concentration) முழுமையாகப் பிரிகை அடைகின்றன. இவைகளின் பிரிகை கரைசலை நீர்ப்பதால் (dilution) மாறுவதில்லை. இப்படிப்பட்ட மின்பகுளிகள் ‘மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகள்’ (strong electrolytes) எனப்படும்.

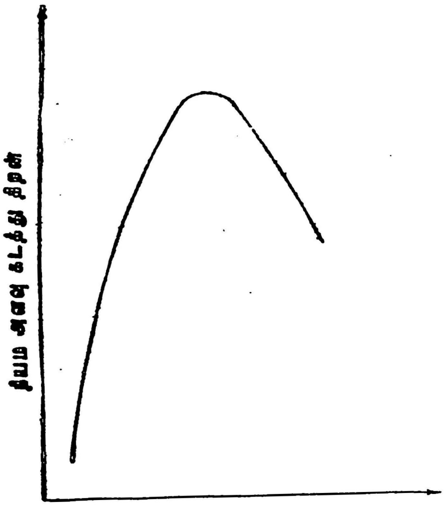
$$NaCl + H_2O \longrightarrow Na^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$CuSO_4 + H_2O \longrightarrow Cu^{++}_{aq} + SO_4^{--}{}_{aq}$$

$$NaOH + H_2O \longrightarrow Na^+_{aq} + OH^-_{aq}$$

6·5. நியம அளவு கடத்து திறன் (Specific Conductance)



படம் 6·2.
செறிவால் நியம அளவு கடத்து திறன் வேறுபடல்

மின் பகுளிகள்பற்றிய பயன் உள்ள உண்மைகளை அவைகளின் மின்கடத்து திறனை (conductance) ஆராய்வதன் மூலம் பெறலாம். இந்த மின் கடத்து திறன் நியம அளவு கடத்து திறனை அளப்பதன் மூலம் பெறப்படுகிறது.

நியம அளவு கடத்து திறன் (specific conductance) என்பது ஒரு கன சென்டிமீட்டர் (ஒரு மில்லி லிட்டர்) பருமனுள்ள கரைசல் அல்லது பொருளின் மின்கடத்து திறன் ஆகும். இது K என்று குறிக்கப்படும்.

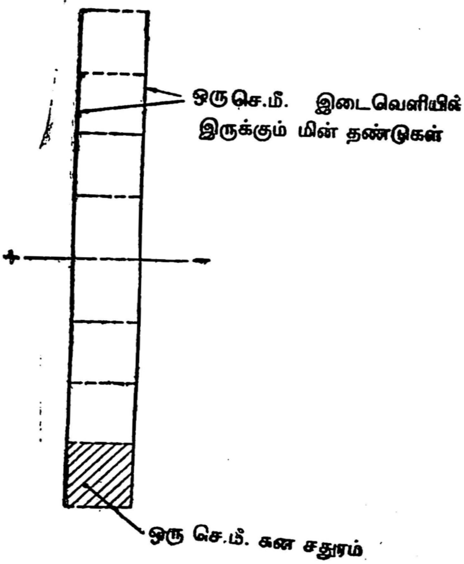
ஒரு மின்பகுளியின் நியம அளவு கடத்து திறன் (specific resistance) மிகுதியாயின் அது மிக எளிதாக மின்சாரத்தைக் கடத்தும். குறைவாயின் சற்றுக் குறைவாகக் கடத்தும். ஒரு மின்பகுளியின் நியம அளவு கடத்து திறன், (அ) அதன் இயல்பையும் (ஆ) கரைசலில் அதன் செறிவையும் பொறுத்தது. நியம அளவு கடத்து திறன் செறிவு மிகமிக மிகுந்து பின் குறைவதை வரைபடம் 6·2 காட்டுகிறது.

6·6. சமான எடை கடத்து திறன் (Equivalent conductance)

ஒரு சென்டிமீட்டர் இடைவெளி விட்டு அமைந்திருக்கும் இரண்டு மின்வாய்த் தண்டுகளுக்கு இடையில் இருக்கும் ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள (one gram equivalent) மின் பகுளியைக் கொண்ட கரைசலின் மின் கடத்து திறன் (conductance) சமான எடை கடத்து திறன் (equivalent conductance) எனப்படும். இது Λ என்று குறிக்கப்படும்.

(அ) சமான எடை கடத்து திறனும் நியம அளவு கடத்து திறனும் (Equivalent Conductance and Specific Conductance):

ஒரு சென்டிமீட்டர் இடைவெளி விட்டு அமைந்த ஒரு மில்லி லிட்டர் கரைசலின் கடத்து திறன் K (நியம அளவு கடத்து



படம் 6·3.
சமான எடை கடத்து திறன்

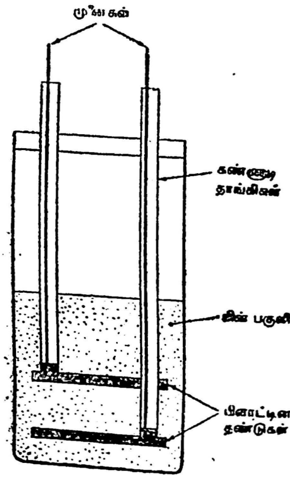
திறன்). எனவே, ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள மின் பகுளியின் பருமன் V மில்லி லிட்டர் எனின்,

$$\Lambda = K \times V$$

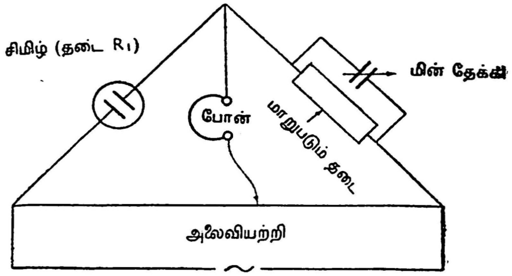
சமான எடை கடத்து திறனை நேரடியாக அளத்தல் இயலாது. எனவே, அது மேற்கண்ட சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தித் தீர்மானிக்கப்பட்ட நியம அளவு கடத்து திறனில் இருந்து கணக்கிடப்படும். நியம அளவு கடத்து திறனுக்கும் சமான எடை கடத்து திறனுக்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாட்டைப் படம் 6·3 தெளிவாக்குகிறது.

(ஆ) சமான எடை கடத்து திறனைக் கணக்கிடல் (Calculation of Equivalent Conductance) ஆய்வால் தன்கடத்து திறன் தீர்மானிக்கப்படும். அடுத்து $\Lambda = kV$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திச் சமான எடை கடத்து திறன் கணக்கிடப்படும்.

ஆய்விற்கு இரண்டு பிளாட்டினம் மின்வாய்த் தண்டுகள் இணைக்கப்பட்ட ஒரு சிறிய கண்ணாடிச் சிமிழ் பயன்படுத்தப் படுகிறது. இந்தச் சிமிழ், 'கடத்து திறன் சிமிழ்' (conductance cell) எனப்படும். இது படம் 6·4-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இந்தச் சிமிழ் நியம அளவு கடத்து திறன்



படம் 6·4.
கடத்து திறன் சிமிழ்



படம் 6·5.
நியம அளவு கடத்து திறனை அளத்தல்.

(specific conductance) தெரிந்த கரைசல் ஒன்றால் நிரப்பப்பட்டு வீட்ஸ்டோன் இணைப்புச் சுற்றில் (Wheatstone bridge circuit) இணைக்கப்படுகிறது (படம் 6·5). இந்தச் சுற்றில் சிமிழின் மின் தடை (Resistance—R) தீர்மானிக்கப்படுகிறது. பின்னர்,

$$K = \frac{x}{R}$$

அல்லது

$$x = KR$$

இதில்,

x— சிமிழ் மாறிலி (cell constant)
K— கரைசலின் நியம அளவு கடத்து திறன்
R— தீர்மானிக்கப்பட்ட தடை.

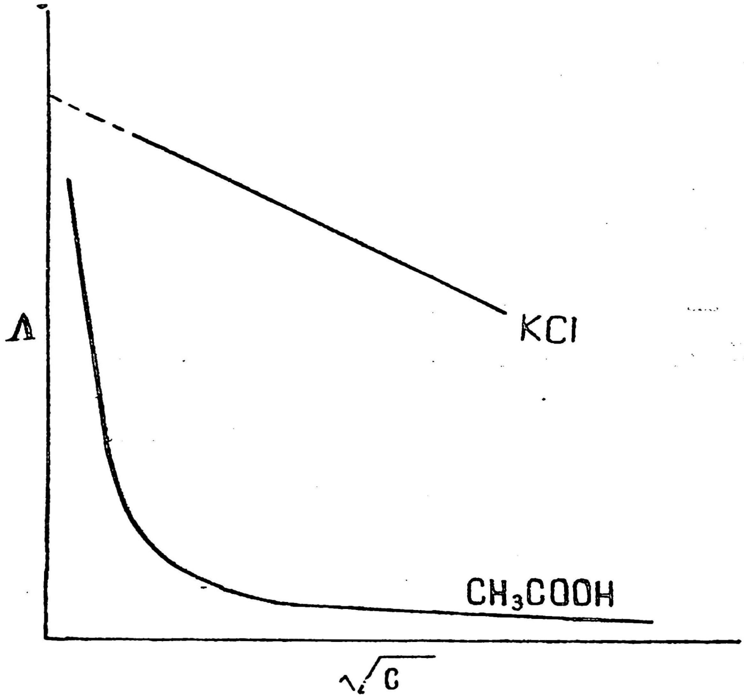
அடுத்து, இதே சிமிழில் ஆய்விற்குரிய மின்பகுளியின் கரைசல் வைக்கப்படுகிறது. மீண்டும் சிமிழின் தடை (R_1) தீர்மானிக்கப் படுகிறது. இதனையும், முன்னர் தீர்மானிக்கப்பட்ட சிமிழ் மாறிலி (x)யையும் பயன்படுத்தி நியம அளவு கடத்து திறன் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$K = \frac{x}{R_1}$$

அடுத்து நியம அளவு கடத்துத் திறன், (*K*)-யிலிருந்து சமான எடை கடத்து திறன் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$\Lambda = KV$$

(இ) சமான எடை கடத்து திறனும் செறிவும் (Equivalent Conductance and Concentration): ஒரு மின் பகுளியின் சமான எடை கடத்து திறன் செறிவையும் வெப்ப நிலையையும் பொறுத்து மாறுகிறது. அறை வெப்ப நிலையிலிருந்து ஏற்படும்



படம் 6·6.

முடிவிலா நீர்ப்பில் சமான எடை கடத்து திறன் காணல்

ஒவ்வொரு டிகிரி வெப்பநிலை உயர்வுக்கும் இது 2% அதிகரிக்கிறது. செறிவால் இதன் மதிப்பில் ஏற்படும் வேறுபாட்டைப் படம் 6·6 காட்டுகிறது. இதில் சமான எடை கடத்து திறன் (Λ) செறிவின் வர்க்கமூலத்திற்கு ($\sqrt{C}$) எதிராகக் கொண்டு குறிக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிக்கு (எடுத்துக்காட்டு: KCl) ஒரு நேர்கோடு கிடைத்துள்ளது. ஆனால், குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிக்கு (எடுத்துக்

காட்டு : CH_3COOH) ஒரு வளைகோடு கிடைத்துள்ளது. இதில் KCl-க்கான நேர் கோட்டை நீட்டின் அது Y-அச்சை வெட்டுகிறது. அந்தப் புள்ளிக்குத் தொடர்பான செறிவு (அதாவது C = O) முடிவிலா நீர்ப்பில் (infinite dilution) எனப்படும். இந்தச் செறிவில் கிடைக்கும் Λ-வின் மதிப்பு Λ_∞ என்று குறிக்கப்படும். இது 'முடிவிலா நீர்ப்பில் சமான எடை கடத்து திறன்' (equivalent conductance at infinite dilution) எனப்படும்.

6·7. மூலக்கூறு கடத்து திறன் (Molecular Conductance)

ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை அளவுள்ள மின்பகுளி கரைந்து உண்டான கரைசலின் மின்கடத்து திறன் 'மூலக்கூறு கடத்து திறன்' எனப்படும். இது μ என்று குறிக்கப்படும். ஒரு மில்லி லிட்டர் கரைசலின் கடத்து திறன் K (நியம அளவு கடத்து திறன்). எனவே, ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள மின்பகுளி கரைசலின் பருமன் V எனின்,

$$\mu = KV$$

இதில்,

μ — மூலக்கூறு கடத்து திறன்

K — நியம அளவு கடத்து திறன் = 1 மி.லி. கரைசலின் கடத்து திறன்

V — ஒரு மோல் மின்பகுளி கரைசலின் பருமன்.

6·8. கோல்ராஷின் விதி (Kohlrausch's Law)

ஒரு மின்பகுளி வழியாகப் பாயும் மின்னோட்டம் இரண்டு பகுதிகளால் ஆனது.

(அ) எதிர் அயனிகளால் (cations) எடுத்துச் செல்லப்படும் மின்னோட்டம்.

(ஆ) நேர் அயனிகளால் (anions) எடுத்துச் செல்லப்படும் மின்னோட்டம்.

எனவே, மொத்தக் கடத்து திறன் என்பது இரண்டு வகை அயனிகளின் கடத்து திறன்களின் கூடுதல் ஆகும்.

$$\Lambda_\infty = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

இதில் Λ_+ என்பது எதிர் அயனியின் 'சமான எடை அயனியின் கடத்து திறன்' (equivalent ionic conductance) ; Λ_- என்பது நேர் அயனியின் 'சமான எடை அயனியின் கடத்து திறன்.'

அயனிகளின் கடத்து திறனை இப்படித் தனித்தனியாகக் கொள்ளலாம் என்பதை முதன்முதலில் விளக்கியவர் கோல்ராஷ் (Kohlrausch) என்பவர். அவர் இதனை ஒரு விதியாக வெளியிட்டார். அது அவர் பெயரால் கோல்ராஷ் விதி எனப்படுகிறது. அந்த விதி பின்வருமாறு : 'ஒவ்வோர் அயனியும், மற்ற அயனிகளின் இயல்பு எதுவாயினும், ஒரு குறிப்பிட்ட அளவினை மின் பகுளியின் மொத்தக் கடத்து திறனுக்கு வழங்குகின்றன'. இந்த விதி 'அயனிகளின் தன்னிச்சை நகர்ச்சி விதி' (Law of independent migration of ions) என்றும் கூறப்படும்.

கோல்ராஷ் இந்த விதியை விளக்க ஓர் அயனியைப் பொதுவாகக் கொண்ட இணை இணையான மின்பகுளிகளின் மின்கடத்து திறன்களை ஒப்பிட்டார். எடுத்துக்காட்டு: கீழ்க்காணும் இணைகள்.

மின் பகுளிகள்	Λ_∞	வேறுபாடு
NaCl	126·5	4·9
$NaNO_3$	121·6	
KCl	149·9	4·9
KNO_3	145·0	
HCl	426·2	4·9
HNO_3	421·3	

மேற்கண்ட இணைகள் ஒவ்வொன்றிலும் ஓர் அயனி (நேர் மின் சுமை உடைய அயனி) பொதுவாக உள்ளது. எனவே, ஒவ்வோர் இணையிலும் காணப்படும் வேறுபாடு இரண்டு வேறுபட்ட அயனிகளின் (Cl^-; NO_3^-) கடத்து திறனுக்கு இடையே உள்ள வேறுபாடாகும். இதனால், குளோரைடு (Cl^-), நைட்ரேட் (NO_3^-) அயனிகளின் சமான எடை கடத்து திறன் மற்ற அயனிகளின் (Na^+ அல்லது K^+ அல்லது H^+) கடத்து திறனைப் பொறுத்தது அன்று என்பது தெரியவருகிறது.

6·9. கோல்ராஷ் விதியின் பயன்பாடுகள் (Applications of Kohlrausch's Law)

கோல்ராஷின் விதி கீழ்க்காண்பவைகளைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படுகிறது.

(அ) குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளியின் சமான எடை கடத்து திறனை முடிவிலா நீர்ப்பில் (infinite dilution) தீர்மானித்தல் ;

(ஆ) மிகச் சிறிதளவே கரையும் உப்புகளின் கரைதிறனைத் தீர்மானித்தல்.

(அ) சமான எடை கடத்து திறனைக் கணக்கிடல் (Calculation of Equivalent Conductance) : குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகள் மிகவும் நீர்த்த கரைசலில்கூட முழுதும் அயனிகளாகப் பிரிவதில்லை. எனவே, இவற்றின் Λ_{∞} மதிப்பை நேரடியாகத் தீர்மானித்தல் இயலாது. ஆனால், கோல்ராஷின் விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டு : அசெட்டிக் அமிலம். இது குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி. இது கீழ்க் கண்டபடி அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது.

$$CH_3COOH \longrightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

இந்த அயனிகளின் சமான எடை கடத்து திறன்களை (Λ_+; Λ_-) ஆய்வுகள் மூலம் தீர்மானிக்க முடியும். அவற்றின் கூடுதல் அசெட்டிக் அமிலத்தின் சமான எடை கடத்து திறனைத் தரும்.

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

(ஆ) மிகச் சிறிதளவே கரையும் உப்புகளின் கரைதிறனைத் தீர்மானித்தல் (Determination of Solubility of Sparingly Soluble Salts) : வெள்ளிக் குளோரைடு, பேரியம் சல்ஃபேட்டு, காரீய சல்ஃபேட் (lead sulphate) போன்ற உப்புகள் மிகமிகச் சிறிதே கரையும். எனவே, இவைகளின் கரைதிறனை வழக்கமான முறைகளில் தீர்மானித்தல் இயலாது. ஆனால், கோல்ராஷின் விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். இதனை வெள்ளிக் குளோரைடை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு விளக்கலாம். வெள்ளிக் குளோரைடு அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது (Ag^+; Cl^-). இந்த அயனிகளின் சமான எடை கடத்து திறனை ஆய்வுகளால் தீர்மானிக்க முடியும். அவை கீழ்க்காண்பன :

$$\Lambda_{Ag^+} = 62$$

$$\Lambda_{Cl^-} = 76$$

எனவே, வெள்ளிக் குளோரைடு கரைசலின்

$$\Lambda_\infty = \Lambda_{Ag^+} + \Lambda_{Cl^-}$$
$$= 62 + 76 = 138.$$

வெள்ளிக் குளோரைடு கரைசலின் நியம அளவு கடத்து திறனை (specific conductance—K) ஆய்வால் தீர்மானிக்கலாம்.

Λ_∞, K இரண்டிலிருந்தும் ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள (143·5 கி.) AgCl-ல் இருக்கும் கரைசலின் பருமனைக் (V) கீழ்க் காணும் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம்.

$$\Lambda_\infty = KV$$

$$V = \frac{\Lambda_\infty}{K}$$

V மில்லி லிட்டரில் உள்ள வெள்ளிக் குளோரைடு எடை $\Big\}$ $= 143·5$ கி.

100மில்லி லிட்டரில் உள்ள வெள்ளிக் குளோரைடு எடை $\Big\}$ $= \frac{143·5}{V} \times 100 = x$ கி.

6·10. ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவு (Hydrogen Ion Concentration)

நீர் ஓரளவுக்குக் கீழ்க்காணும்படி அயனிகளாகப் பிரிகை யுறுகிறது.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

கடத்து திறன் அளவீடுகளில் இருந்து நீரில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் செறிவு 1×10^{-7} மோல்/லிட்டர் என்று தீர்மானிக்கப் பட்டுள்ளது.

நீர்க்கரைசல்களில் தோன்றும் அமிலப் பண்பு ஹைட்ரஜன் அயனிகளாலும், காரப் பண்புகள் ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி களாலும் (OH^-) ஏற்படுகின்றன. எனவே, ஒரு கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவு 1×10^{-7} மோல்/லிட்டருக்கு அதிகமாயின் அது அமிலப் பண்பு உடையதாக இருக்கும்; செறிவு 1×10^{-7} மோல்/லிட்டருக்குக் குறைவாயின் கரைசல் காரப் பண்புடையதாக இருக்கும்.

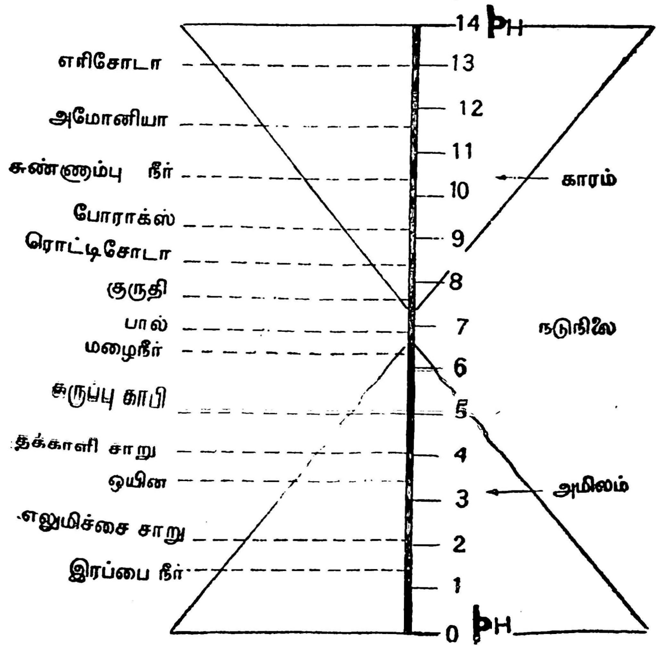
நீர்த்த அமிலங்கள், காரங்கள், நடுநிலைக் கரைசல்கள் ஆகிய வற்றின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவை இயம்புவதற்காகப் பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படும் சொல் pH என்பதாகும். இது பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படும் :

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

அதாவது, pH என்பது ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவின் எதிர்க் குறியுடைய மடக்கை (negative logarithm) ஆகும். கீழ்க்கண்ட மூன்று எடுத்துக்காட்டுகள் pH-ன் பயனைச் சித்திரிக்கின்றன.

(அ) நீரின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு 25°C-ல் 1×10^{-7} மோல்/லிட்டர். எனவே, நீரின் pH பின்வருமாறு :

$$pH = \log \frac{1}{1 \times 10^{-7}} = \log (1 \times 10^{7}) = 7$$



படம் 6·7.

சில பொருள்களின் pH மதிப்புகள்.

(ஆ) 0·0001 வீ. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் கரைசலில் முழுதும் அயனியானதாகக் கருதின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு 0·0001 மோல்/லிட்டர் ஆகும்.

எனவே, கரைசலின் pH பின்வருமாறு :

$$pH = \log \frac{1}{0 \cdot 0001} = \log 10000$$

$$= \log (1 \times 10^4) = 4.$$

(இ) 0.01 லி. சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலின் ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவு 1×10^{-12} மோல்/லிட்டர் என்பது கணக் கிடப்பட்டுள்ளது. எனவே, அதன் pH பின்வருமாறு :

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{1}{1 \times 10^{-12}}$$

$$= \log (1 \times 10^{12}) = 12.$$

இதுவரை கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து ஒரு கரை சலின் pH-ன் மதிப்பு 7 எனின் அது நடுநிலேக் கரைசல். pH-ன் மதிப்பு 7க்குக் குறைவாயின் அது அமிலம், 7க்கு அதிகமாயின் அது காரம் என்பது பெறப்படும். படம் 6·7 சில பொருள்களின் pH மதிப்புகளேக் காட்டுகிறது.

6·11. ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவை அளத்தல் (Measurement of Hydrogen Ion Concentration)

ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவை அதாவது pH-ஐ அளப்ப தற்குப் பல முறைகள் உள்ளன. அவைகளில் இரண்டு முறை களேக் காணலாம்.

(அ) குறிப்பான்களேப் பயன்படுத்தி அளத்தல்(Measurement using Indicators): குறிப்பான்களேப் பயன்படுத்தி pH மதிப்பைத் துல்லியமாகக் காண இயலாது. ஆனல்,ஏறத்தாழ கண்டறியலாம். குறிப்பான்கள் என்பவை கரிமச் சேர்மங்கள். இவைகள் இடப்படும் கரைசலில் ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவு, ஒரு குறிப் பிட்ட மதிப்புக்கு மேல் இருப்பின் இவற்றின் நிறம் ஒன்ருகவும், ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவு அந்த மதிப்புக்குக் குறைவாக இருப்பின் இவற்றின் நிறம் மற்றென்ருகவும் இருக்கும். எனவே, பல்வேறுபட்ட குறிப்பான்களேப் பயன்படுத்தி, கரைசலில் அவை களின் நிறங்களேக் கண்டறிந்து கரைசலின் pH மதிப்பை ஏறத்தாழ தீர்மானிக்கலாம். இப்படி, pH மதிப்பை அளக்கப் பயன்படும் குறிப்பான்கள் ஏராளம் உள்ளன. அவைகளில் மிகவும் பயனுள்ள ஏழு குறிப்பான்கள் அடுத்த பக்கத்தில் அட்டவணேப் படுத்தப்பட்டுள்ளன.

பெயர்	நிறம் மாறுகையில் உள்ள pH	அமிலத்தின் நிறம்	காரத்தின் நிறம்
1. மெத்தில் மஞ்சள் (Methyl yellow)	2—3	சிவப்பு	மஞ்சள்
2. மெத்தில் ஆரஞ்சு (Methyl orange)	3—4·5	சிவப்பு	மஞ்சள்
3. சோடியம் அலிசரின் சல்ஃபேட் (Sodium Alizarin Sulphate)	4·5—6·5	மஞ்சள்	ஊதா
4. லிட்மஸ் (Litmus)	6—8	சிவப்பு	நீலம்
5. பினால்ப்தலின்	8—10	நிறமற்றவை	சிவப்பு
6. தைமால்ப்தலின் (Thymolphthalein)	10—12	மஞ்சள்	ஊதா
7. டிரைநைட்ரோ பென்சீன்	12—13	நிறமற்றது	ஆரஞ்சு

(ஆ) கடத்துத் திறன் அளவீடுகளைப் பயன்படுத்தி அளத்தல் (Measurement using Conductivity Measurements) : ஆய்விற்குரிய, pH மதிப்பு அளக்கப்படவேண்டிய, கரைசலின் நியம

அளவு கடத்துத் திறன் (specific conductance) வழக்கமான முறையால் தீர்மானிக்கப்படும். அதிலிருந்து கரைசலின் சமான எடை கடத்துத் திறன் (Λ) கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடப்படும்:

$$\Lambda = KV$$

இதில்,

Λ = சமான எடை கடத்துத் திறன்.

K = நியம அளவு கடத்துத் திறன்.

V = ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள பொருள் கரைந்து உண்டான கரைசலின் பருமன்.

முடிவிலா நீர்ப்பில் (infinite dilution) கரைசலின் சமான எடை கடத்துத் திறன் (Λ_∞)

(அ) ஆய்வால் தீர்மானிக்கப்படும்

அல்லது

(ஆ) அயனிகளின் சமான எடை கடத்துத் திறனில் இருந்து கணக்கிடப்படும்.

$$\Lambda_\infty = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

கரைசலின் சமான எடை கடத்துத் திறன் (Λ) ஈரிலா நீர்ப்பில் சமான எடை கடத்துத் திறன் (Λ_∞) இரண்டிலிருந்தும் பிரிகை வீதம் (degree of dissociation) கீழ்க்காணும்படி கணக்கிடப்படும்.

$$\text{பிரிகை வீதம்} = \alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$$

பிரிகை வீதம் (α), கரைசலின் செறிவு (C) இரண்டிலிருந்தும் ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவு கணக்கிடப்படும்.

$$\text{ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவு} = [H^+] = C\alpha$$

$$\text{எனவே,}\quad pH = -\log [H^+]$$

6·12. அமிலங்களும் காரங்களும் (Acids and Bases)

அமிலக் கரைசல்கள் என்பவை கீழ்க்கண்ட குறிப்பிட்டத் தக்க வினைகளைப் புரிவன.

(அ) குறிப்பானின் நிறத்தை மாற்றல். (எடுத்துக்காட்டு: நீல லிட்மஸைச் சிவப்பாக்கல்).

(ஆ) ஒரு காரத்தை நடுநிலையாக்கல்.

(இ) சில உலோகங்களுடன் வினைபுரிந்து ஹைடிரஜனை வெளியிடல்.

இந்தப் பண்புகள் அனைத்தும் அமிலத்திற்கும் கரைப்பானிற்கும் இடையில் ஏற்படும் வினையின் முடிவால் தோன்றும் ஹைடிரஜன் அயனிகளால் ஏற்படுகின்றன. இதனை ஹைடிரஜன் குளோரைடு வாயு நீரில் கரைந்து தோன்றும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு சித்தரிக்கலாம்.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

காரக் கரைசல்கள் என்பவை அமிலக் கரைசல்கள்போல் கீழ்க்கண்ட குறிப்பிடத்தக்க வினைகளைப் புரிவன.

(அ) குறிப்பானின் நிறத்தை மாற்றல் (எடுத்துக்காட்டு : சிவப்பு லிட்மஸை நீலமாக்கல்).

(ஆ) ஓர் அமிலத்தை நடுநிலையாக்கல்.

(இ) சில குறிப்பிட்ட உலோகங்களுடன் வினைபுரிந்து உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகளை உருவாக்கல்.

இந்தப் பண்புகள் அனைத்தும் காரத்திற்கும் கரைப்பானிற்கும் இடையில் ஏற்படும் வினையின் முடிவில் தோன்றும் ஹைட்ராக்ஸில் (hydroxyl) அயனிகளால் ஏற்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு: அம்மோனியா (ammonia). இதன் காரப் பண்பு இதன் மூலக்கூறுகளில் ஒரு சிறு பகுதி நீருடன் கீழ்க்கண்ட வகையில் வினைபுரிவதால் தோன்றும் OH^- அயனிகளால் தோன்றுகிறது.

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

இரண்டு எடுத்துக்காட்டுகளையும் கருத்தில் கொண்டால்,

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

தெரியவரும் ஒரு பொது உண்மை குறிப்பிடத்தக்கது. இரண்டிலும் ஒரு புரோட்டான் (H^+) ஒரு மூலக்கூறில் இருந்து மற்றொரு மூலக்கூறுக்கு மாற்றப்படுகிறது. அமிலத்தை (எடுத்துக்காட்டு : HCl) பொறுத்தவரையில் அமில மூலக்கூறு ஒரு புரோட்டானை (H^+) நீரின் மூலக்கூறிடம் இழக்கிறது.

$$HCl = H^+ + Cl^-$$
$$H_2O + H^+ = H_3O^+$$
$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

காரத்தைப் பொறுத்தவரையில் நீரின் மூலக்கூறு ஒரு புரோட்டானை (H^+) காரத்தின் மூலக்கூறிடம் இழக்கிறது.

$$H_2O = H^+ + OH^-$$
$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$
$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

இந்த முடிவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு 1923-ல் லௌரி (Lowry), பிரான்ஸ்டட் (Bronsted) என்ற இருவர் அமிலங்களையும் காரங்களையும் கீழ்க்காணும்படி வரையறுத்தனர்.

'ஓர் அமிலம் என்பது புரோட்டானை இழக்கும் இயல்புடைய ஒரு பொருள். ஒரு காரம் என்பது புரோட்டானை ஏற்கும் இயல்புடைய ஒரு பொருள்.'

லௌரி-பிரான்ஸ்டட் வரையறை இயல்பாக அமிலம் என்று கருதப்பட்ட அனைத்து அமிலங்களுக்கும் பொருந்திற்று. எடுத்துக் காட்டுகள் :

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், HCl
நைட்ரிக் அமிலம், HNO_3
கந்தக அமிலம், H_2SO_4
பாஸ்போரிக் அமிலம், H_3PO_4
அசெட்டிக் அமிலம், CH_3COOH
ஹைட்ரோ சல்ஃப்யூரிக் அமிலம், H_2S

இந்தச் சேர்மங்கள் அனைத்தும் நீருடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரோனியம் அயனியை உருவாக்குகின்றன. இதனை இரண்டு வகையாகக் குறிக்கலாம்.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^{-1}$$
$$HA \rightleftharpoons H^{+1} + A^{-1}$$

மேற்கண்ட அமிலங்களின் பட்டியலோடு வேதி வினைகளில் புரோட்டான்களை வழங்கும் திறனுடைய நேர் அயனிகளையும் (anions) எதிர் அயனிகளையும் (cations) லௌரி-பிரான்ஸ்டட்

வரையறை சேர்த்தது. இப்படி $H_2PO_4^{-1}$, HPO_4^{-2}, HCO_3^{-1}, HS^{-1} போன்ற நேர் அயனிகளும் (anions), NH_4^{+1}, H_3O^{+1} போன்ற எதிர் அயனிகளும் (cations) வேதி வினையில் அமிலங்கள் போன்று செயல்படுகின்றன. எனவே, இவை அமிலங்கள் என்று கருதப்படும்.

புரோட்டானை வழங்கும் வினை ஒரு மீள்வினை ஆகும். எனவே, ஒவ்வோர் அமிலமும் புரோட்டானை வழங்குவதால் ஒரு காரமாக (base) மாறுகின்றன. அதாவது, புரோட்டானை ஏற்றுக்கொள்ளும் துகளை உருவாக்குகின்றன. இப்படி உரு வாகும் காரம் அந்த அமிலத்தின் இணைகாரம் (conjugate base) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டு : குளோரைடு அயனி ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் இணைகாரம் ஆகும்.

$$HCl \rightleftharpoons H^{+1} + Cl^{-1}$$

இதுபோல் அசெட்டேட் அயனி அசெட்டிக் அமிலத்தின் இணைகாரம் ஆகும்.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^{+} + CH_3COO^{-}$$

ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி ஒரு வீரியம் மிக்க காரம் (strong base). இது நீர் என்ற வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் (weak base) இணைகாரம் (conjugate base) ஆகும்.

$$HOH \rightleftharpoons H^{+1} + OH^{-1}$$

லௌரி-பிரான்ஸ்டட் வரையறை நீண்ட காலமாகக் காரங்கள் என்று கருதப்பட்டு வந்த ஹைட்ராக்ஸைடு வகைகளுடன் கீழ்க் காண்பவை போன்ற நேர் அயனிகளையும் (anions) காரங்கள் பட்டியலில் சேர்த்தது. HSO_4^{-1}, $H_2PO_4^{-1}$, HPO_4^{-2}, PO_4^{-3}, Cl^{-1}, Br^{-1}, I^{-1}, $C_2H_3O_2^{-1}$, HCO_3^{-1}, CO_3^{-2}, HS^{-1}, S^{-2}. சில குறிப்பிட்ட மின்சுமையற்ற மூலக்கூறுகளும் புரோட்டானை ஏற்கும் இயல்புடையன. அவைகளும் காரங்கள் (base) ஆகும். இந்த வகைக்கான இரண்டு குறிப்பிடத்தக்க எடுத்துக்காட்டுகள் : அம்மோனியாவும் நீரும் ஆகும்.

$$NH_3 + H^{+1} \rightleftharpoons NH_4^{+1}$$
$$H_2O + H^{+1} \rightleftharpoons H_3O^{+1}$$

லௌரி-பிரான்ஸ்டட் கருத்துப்படி ஏற்படும் அமில-கார வினை களுக்குக் கீழ்க்காண்பவற்றை எடுத்துக்காட்டுகளாகக் காட்டலாம்.

$$\text{அமிலம்}_1 + \text{காரம்}_2 \rightleftharpoons \text{அமிலம்}_2 + \text{காரம்}_1$$

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{--}$$

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O + SO_3^-$$

நீர் ஈரியல்பு (amphoteric) உடையதாகும். இது அமிலமாகவும் வினை புரியும் ; காரமாகவும் வினை புரியும்.

6·13. அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் வலிவுகள் (Strength of Acids and Bases)

புரோட்டானை வழங்கும் இயல்பு மிகுதியாக உடைய அமிலம் வீரியமிக்க அமிலம் (strong acid) எனப்படும். புரோட்டானை ஏற்றுக்கொள்ளும் இயல்பு மிகுதியாக உடைய காரம் வீரியமிக்க காரம் (strong base) எனப்படும்.

ஒரு வீரியம் குறைந்த (weak acid) அமிலத்தின் இணைகாரம் வீரியமிக்க காரமாக இருக்கும். எடுத்துக்காட்டு : நீர்.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

இது ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலமாகும். இதன் இணைகாரம் ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி (OH^-) ஆகும். இதற்குப் புரோட்டானைக் கவரும் ஆற்றல் மிகுதி. எனவே, இது ஒரு வீரியமிக்க காரம் ஆகும்.

ஒரு வீரியம் மிகுந்த அமிலத்தின் இணைகாரம் வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகும். எடுத்துக்காட்டு : குளோரைடு அயனி (Cl^-). இது வீரியமிக்க அமிலமாகிய ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் இணைகாரம் ஆகும்.

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

இந்தக் குளோரைடு அயனிக்குப் புரோட்டானைக் கவர்ந்து ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளை உருவாக்கும் இயல்பு மிகமிகக் குறைவு. எனவே, இது ஒரு வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகும். கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் அமிலங்களும், காரங்களும் அவைகளின் வலிவின் அடிப்படையில் வரிசைப்படுத்தப் பட்டுள்ளன.

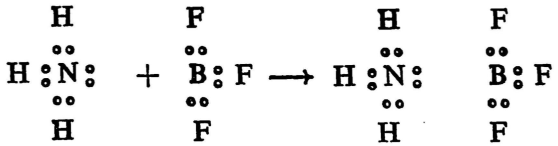
அமிலம்		இணைகாரம்	
HCl	வீரியமிக்க அமிலங்கள்.	Cl^-	வீரியம் குறைந்த காரங்கள்
HNO_3		NO_3^-	
H_2SO_4		HSO_4^{-1}	
H_2O^{+1}		H_2O^-	
H_2SO_3	↓ குறையும் வலிமை	HSO_3^{-1}	
HSO_4^{-1}		SO_4^{-2}	
H_3PO_4		$H_2PO_4^{-1}$	↓ மிகும் வலிமை
CH_3COOH		CH_3COO^-	
HSO_3^{-1}		SO_3^{-2}	
H_2CO_3		HCO_3^{-1}	
H_2S		HS^{-1}	
HCN		CN^{-1}	
NH_4^{+1}		NH_3	
HCO_3^{-1}		CO_3^{-2}	வீரிய மிக்க காரங்கள்
HS^{-1}	வீரியமிகுந்த அமிலங்கள்.	OH^-	
H_2O			

6·14. அமிலங்கள், காரங்கள் பற்றி லூவிஸ் கருத்து (Lewis Concept of Acids and Bases)

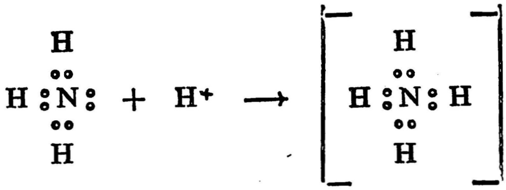
லௌரி-பிரான்ஸ்டட் கருத்துத் தோன்றிய அதே காலத்தில் அமிலங்கள் காரங்கள் பற்றிய ஒரு விரிவான வரையறையை G. N. லூவிஸ் (G. N. Lewis) வெளியிட்டார். அவருடைய கருத்துப்படி அமிலம் என்பது எலக்ட்ரான்களை ஏற்கும் இயல்புடைய பொருள்; காரம் என்பது எலக்ட்ரான்களை வழங்கும் இயல்புடைய பொருள்.

லூவிஸ் வரையறைப்படி புரோட்டான் (H^+) ஓர் அமிலமாகும். காரணம் இது எலக்ட்ரானை ஏற்கும் இயல்புடையதாகும்.

இதுபோல் 'அலுமினியம் குளோரைடு' (aluminium chloride) 'போரான் டிரைஃபுளூரைடு' (boron trifluoride) போன்றவை களும் அமிலங்களாகும். மாறாக, அம்மோனியா, நீர், ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி போன்றவைகள் எலக்ட்ரான்களை வழங்கும் இயல்புடையனவாதலின் காரங்கள் ஆகும். இதனால், காரத் தன்மையுள்ள அம்மோனியா, அமிலத் தன்மையுள்ள போரான் டிரைஃபுளூரைடுடன் கீழ்க்கண்டபடி கூடுகிறது.



அம்மோனியா தன்னிடத்தில் உள்ள தனித்த இணை எலக்ட்ரான்களை (lone pair of electrons) போரான் டிரைஃபுளூரைடுக்கு வழங்குகிறது. இதனால், பின்னதன் எட்டெண்மை (octet) நிறைவுறுகிறது. இதுபோல் அம்மோனியா(காரம்)வும், புரோட்டானும் (அமிலமும்) கூடி அம்மோனியம் அயனி (ammonium ion) உருவாதலைக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம்.



6·15. உப்புகளை நீராற் பகுத்தல் (Hydrolysis of Salts)

உப்புகளின் நீர்க் கரைசல்கள் அமிலப் பண்பு அல்லது காரப் பண்பு அல்லது நடுநிலைப் பண்பு உடையன. எடுத்துக்காட்டாக பின்வருவனவற்றைக் காணலாம். NH_4Cl-ன் நீர்க்கரைசல் நீல லிட்மஸைச் சிவப்பாக மாற்றுகிறது. சோடியம் கார்பனேட், Na_2CO_3-ன் நீர்க்கரைசல் சிவப்பு லிட்மஸை நீலமாக மாற்றுகிறது. சோடியம் குளோரைடு, NaCl-ன் நீர்க்கரைசல் லிட்மஸ் தாளைச் சிறிதும் பாதிப்பதில்லை. இந்த வேறுபாடுகளை உப்புகளின் அயனிகள் புரோட்டான்களை வழங்கும் இயல்புடையன (அமிலப் பண்பு) அல்லது ஏற்கும் இயல்புடையன (காரப் பண்பு) என்ற கருத்தைக்கொண்டு விளக்கலாம்.

உப்பு ஒன்றினை நீரிலிட்டுக் கலக்கின் அது அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது. இப்படி அயனியாதல் (ionisation) ஒரு மீள்வினை (reversible reaction) ஆகும். எடுத்துக்காட்டு சோடியம் அசெட்டேட்.

$$\underset{\text{உப்பு}}{CH_3COONa} + \underset{\text{நீர்}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{அமிலம்}}{CH_3COOH} + \underset{\text{காரம்}}{NaOH}$$

இப்படி ஓர் உப்பிற்கும் நீரிற்கும் இடையில் ஏற்பட்டு ஓர் அமிலத்தையும் காரத்தையும் தரும் வினை நீராற் பகுப்பு (hydrolysis) எனப்படும். இந்த வினை நடுநிலையாக்கல் (neutralisation) வினைக்கு நேர்மாறானது.

$$\underset{\text{உப்பு}}{CH_3COONa} + \underset{\text{நீர்}}{H_2O} \underset{\text{நடுநிலையாக்கல்}}{\overset{\text{நீராற்பகுப்பு}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{அமிலம்}}{CH_3COOH} + \underset{\text{காரம்}}{NaOH}$$

நீராற் பகுக்கப்படுதலைக் கருத்திற் கொண்டு உப்புகளில் நான்கு வகைகளை அடையாளம் காணலாம். அவை,

(அ) வீரியமிக்க அமிலம் — வீரியமிக்க காரம் விளைவித்த உப்பு.

(ஆ) வீரியமிக்கஅமிலம் — வீரியம் குறைந்த காரம் விளைவித்த உப்பு

(இ) வீரியம் குறைந்த அமிலம்—வீரியமிக்க காரம் விளைவித்த உப்பு

(ஈ) வீரியம் குறைந்த அமிலம்—வீரியம் குறைந்த காரம் விளைவித்த உப்பு.

(அ) வீரியமிக்க அமிலம்—வீரியமிக்க காரம் விளைவித்த உப்பு (Salt of Strong Acid—Strong Base): இந்த வகை உப்புகள் நீராற் பகுப்பு அடைவதில்லை. எடுத்துக்காட்டு : சோடியம் குளோரைடு. இதனை நீரிலிட்டால் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது.

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

இது நீராற் பகுப்படைதலினால் (hydrolysis) விளையும் பொருள்கள் NaOH, HCl ஆகியன

$$Na^+ + Cl^- + H_2O \longrightarrow NaOH + HCl$$

NaOH, HCl இரண்டும் மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகள் (strong electrolytes). எனவே, அவை அயனிகளாகவே நிலவுகின்றன.

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

இப்படி வினைபொருள்கள் அனைத்தும் அயனிகளாகவே நிலவுவதால் மாற்றம் ஏதும் நிகழ்வதில்லை. அதாவது, நீராற் பகுப்பு அடைவதில்லை.

(ஆ) வீரியமிக்க அமிலம்—வீரியம் குறைந்த காரம் விளைவித்த உப்பு (Salt of Strong Acid—Weak Base): இந்த வகை உப்புகளுக்கு எடுத்துக்காட்டு NH_4Cl. இதன் எதிர் அயனி (cation) நீராற் பகுத்தலுக்கு உள்ளாகிறது. ஆனல், நேர் அயனி (anion) பாதிக்கப்படுவதில்லை.

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightarrow NH_4OH + HCl$$

இதில் HCl வீரியமிக்க அமிலம்; எளிதில் அயனியாகப் பிரிகை அடைகிறது.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

NH_4OH வீரியம் குறைந்த காரம். எனவே, குறைந்த அளவே அயனிகளாகப் பிரிகையுறுகிறது. அதாவது, NH_4OH மூலக் கூறுகளாகவே நிலவுகிறது. எனவே, கரைசலில் H^+ அயனிகள் நிலவுவதால் கரைசல் அமிலப் பண்பு உடையதாக இருக்கும். இந்த வகை உப்புகளில் உள்ள எதிர் அயனியைப் (cation) பொதுவாக B^+ என்று குறிப்பின் நீராற்பகுப்புப் பொதுப்படையாகக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதப்படும்.

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

(இ) வீரியம் குறைந்த அமிலம் — வீரியமிக்க காரம் விளைவித்த உப்பு (Salt of Weak Acid—Strong Base): இந்த வகை உப்புகளுக்கு எடுத்துக்காட்டு: சோடியம் அசிட்டேட் (sodium acetate). இதன் நேர் அயனி (anion) நீராற் பகுத்தலுக்கு உள்ளாகிறது. ஆனல், எதிர் அயனி (cation) பாதிக்கப்படுவதில்லை.

$$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO$$
$$Na^+ + CH_3COO + H_2O \rightarrow CH_3COOH + NaOH$$

இதில் அசெட்டிக் அமிலம் ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம். எனவே, இது மிகமிகச் சிறிதளவே அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது. அதாவது, பெரும்பாலும் மூலக்கூறுகளாகவே நிலவுகிறது.

ஆனால், சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு ஒரு வீரியக்க காரம் எனவே, எளிதில் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைந்து OH^- அயனிகளைத் தருகிறது.

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

இப்படிக் கரைசலில் OH^- அயனிகள் நிலவுவதால் கரைசல் காரப் பண்பு உடையதாக இருக்கும். இந்த வகை உப்புகளில் உள்ள நேர் அயனியைப் பொதுவாக A^- என்று குறிப்பின் நீராற் பகுப்புப் பொதுப்படையாகக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதப்படும்.

$$A^- + H_2O \rightarrow HA + OH^-$$

(ஈ) வீரியம் குறைந்த அமிலம்—வீரியம் குறைந்த காரம் விளைவித்த உப்பு (Salt of Weak Acid—Weak Base): இந்த வகை உப்புகளுக்கு எடுத்துக்காட்டு : அம்மோனியம் அசெட்டேட் (CH_3COONH_4). இது நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது.

$$CH_3COONH_4 \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$

இந்த இரண்டு அயனிகளும் (நேர் அயனி, எதிர் அயனி) நீராற் பகுத்தலுக்கு உள்ளாகின்றன.

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightarrow NH_4OH + CH_3COOH$$

விளைபொருள்களான அமிலமும் காரமும் வீரியம் குறைந்தவை. எனவே, அயனியுறுதல் மிகமிகச் சிறிதளவே நிகழ்கிறது. அதாவது, விளைபொருள்கள் மூலக்கூறுகளாகவே நிலவுகின்றன. எனவே, இந்த வகை உப்புகளின் நீர்க்கரைசல்கள் அமிலப் பண்போ காரப் பண்போ உடையது அல்ல. இந்தவகை உப்புகளின் எதிர் அயனிகளைப் பொதுவாக B^+ என்றும், நேர் அயனிகளை A^- என்றும் குறிப்பின் நீராற்பகுப்புப் பொதுப் படையாகக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதப்படும்.

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$$

6·16. கரைதிறப் பெருக்கற்பலன் (Solubility Product)

பல உப்புகள் நீரில் சிறிதளவே கரையும் இயல்புடையன எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$AgCl,\ BaSO_4,\ CaCO_3,\ Fe(OH)_3,\ PbS.$$

இந்த வகை உப்புகளில் ஒன்றை நீரிலிட்டுக் கலக்கின் உப்பின் பூரிதக் கரைசல் கிடைக்கும். இந்தக் கரைசலில் உப்பின் அயனிகள் நிலவும். இடப்படும் அதிகப்படியான உப்புக்

கரையாது அடியில் தங்கும். இப்போது உப்புக் கரைந்ததால் தோன்றிய அயனிகளுக்கும், கரையாது திடநிலையில் இருக்கும் உப்பிற்கும் இடையில் ஒரு சமநிலை இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக வெள்ளிக் குளோரைடு கரைசலைக் கொள்ளலாம். இதில் சமநிலை கீழ்க்கண்டபடி குறிக்கப்படும்.

$$\underset{\text{கரையாத உப்பு}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{கரைசலில் உள்ள அயனிகள்}}{Ag^{+1} + Cl^{-1}}$$

இதன் சமநிலை மாறிலி (equilibrium constant) கீழ்க்காணும்படி இயம்பப்படும்:

$$\text{சமநிலை மாறிலி} = K = \frac{[Ag^{+1}][Cl^{-1}]}{[AgCl]}$$

பூரித நிலையில் உள்ள கரைசலுடன் அதிகப்படியான திட நிலையிலுள்ள AgCl-ஐச் சேர்ப்பினும் கரைந்துள்ள உப்பின் செறிவு மாறுது. எனவே, எவ்வளவு அதிக அளவுள்ள கரையாத AgCl இருப்பினும் அதனல் ஏற்படும் விளைவு சிறிதும் மாறுது. அதாவது, மாறிலி (K) ஆகும். எனவே,

$$K = \frac{[Ag^{+1}][Cl^{-1}]}{K}$$

$$K \times K = [Ag^{+1}][Cl^{-1}]$$

$$K_{sp} = [Ag^{+1}][Cl^{-1}]$$

இதில் மாறிலி K_{sp} என்பது 'கரைதிறப் பெருக்கற்பலன்' (solubility product) எனப்படும். இதுபோல் $PbCl_2$-ன் கரைதிறப் பெருக்கற்பலன் கீழ்க்காணும்படி வருவிக்கப்படும்.

$$\underset{\text{கரையாத உப்பு}}{PbCl_2} \rightleftharpoons \underset{\text{கரைசலில் உள்ள அயனிகள்}}{Pb^{+2} + 2Cl^{-1}}$$

$$K_{sp} = [Pb^{+2}] \times [Cl^{-1}] \times [Cl^{-}]$$

$$= [Pb^{+2}] \times [Cl^{-1}]^2$$

இதுபோல் $Ca_3(PO_4)_2$-ன் கரைதிறப் பெருக்கற்பலன் கீழ்க்காணும்படி வருவிக்கப்படும்.

$$\underset{\text{கரையாத உப்பு}}{Ca_3(PO_4)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{கரைசலில் உள்ள அயனிகள்}}{3Ca^{+2} + 2PO_4^{-3}}$$

$$K_{sp} = [Ca^{+2}]^3 \times [PO_4^{-3}]^2$$

பொதுவாக மிகச் சிறிதளவே கரையும் எந்த உப்பின் பூரிதக் கரைசலுக்கும்

$$A_x B_y \rightleftharpoons xA^+ + yB^-$$

$$K_{sp} = [A^+]^x + [B^-]^y$$

ஒரு பொருளின் கரைதிறப் பெருக்கற்பலன் என்பது ஒரு சமநிலை மாறிலி ஆகும். எனவே, ஏதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைக்கு இதன் மதிப்பு மாறாதது ஆகும். ஒரு பொருளின் K_{sp} அதன் கரைதிறனுடன் (solubility) கீழ்க்கண்டபடி தொடர் புடையது. கரைதிறனின் அலகு மோல்கள்/லிட்டர் ; கரைதிறன் S என்று குறிக்கப்படும். எடுத்துக்காட்டு : AgCl. இதன் கரைதிறன்

$$S = [Ag^{+1}] = Cl^{-1}$$

ஆனால்,

$$K_{sp} = [Ag^{+1}] [Cl^{-1}]$$

$$= S^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

6·17. பொது அயனி விளைவு (Common Ion Effect)

வீரியம் குறைந்த அமிலம் [CH_3COOH என்க] ஒன்றின் சமநிலை மாறிலி(equilibrium constant)யின் மதிப்புக் கீழ்க் காண்பதாகும்.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

$$K = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

எந்தக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் K-யின் மதிப்பு மாறிலி ஆகும். இப்பொழுது அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலுடன் வீரியமிக்க அமிலம் (HCl என்க) சேர்க்கப்படும். ஹைடிரஜன் அயனியின் (H^+) செறிவு அதிகரிக்கும். இதனால், K-யின் மதிப்பு மாறாதிருக்க அசெட்டேட் அயனிகளின் செறிவு குறையும். இதனை வேறு விதமாகக் குறிப்பிடின் சேர்க்கப்படும் HCl கீழ்க்கண்டபடி அயனிகளாகப் பிரிகை அடைவதால்

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

நிலவிய சமநிலை

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CHCOO^- + H^+$$

இடப் பக்கம் நகர்கிறது. இதற்குக் காரணம் HCl வழங்கும் அதிகப்படியான H^+ அயனிகள் ஆகும். இந்த அயனி CH_3COOH, HCl ஆகிய இரண்டிற்கும் பொதுவானது. இதுபோல் அசெட்டிக் அமிலம் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதலை அசெட்டேட் அயனியைச் (CH_3COO^-) சேர்த்தலால் குறைக்கலாம். இதற்காகச் சோடியம் அசெட்டேட் (sodium acetate) போன்ற மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி சேர்க்கவேண்டும்.

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

இதனால், கிடைக்கும் (CH_3COO^-) அயனி அசெட்டிக் அமிலம் தரும் சோடியம் அசெட்டேட் இரண்டிற்கும் பொதுவான அயனி.

NH_4OH கரைசலுடன் NH_4Cl அல்லது NaOH கரைசலைச் சேர்ப்பின் NH_4OH அயனியாதல் குறைகிறது. இதற்குக் காரணம் பொதுவான அயனிகள் ஆகும்.

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

இப்படி அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதல்

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

பிரிகையால் கிடைக்கும் NH_4^+ அயனிகளால் குறைக்கப்படுகிறது. இதுபோல்

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

பிரிகையால் கிடைக்கும் OH^- அயனிகளால் குறைக்கப்படுகிறது.

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் கண்டபடி 'ஒரு மின்பகுளியின் (electrolyte) கரைதிறன் சேர்க்கப்படும் பொதுவான அயனியைக் கொண்ட மற்றொரு மின்பகுளியால் குறைக்கப்படுதல் பொது அயனி விளைவு' (common ion effect) எனப்படும்.

6·18. கரைதிறப் பெருக்கற்பலனின் பயன்பாடுகள் (Applications of Solubility Products)

(அ) அயனிப் பெருக்கற்பலனும், கரைதிறப் பெருக்கற்பலனும் (Ionic Product and Solubility Product): நீரில் இடப்பட்ட உப்பு அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது. எடுத்துக்காட்டு : Ag_2CrO_4.

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$

இதனால், தோன்றும் அயனிச் செறிவுகளின் பெருக்கற்பலன் 'அயனிப் பெருக்கற்பலன்' (ionic product of water) எனப்படும்.

இது கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்தது. சான்று : Ag_2CrO_4 கரைசல். இது 0·00002M $AgNO_3$ கரைசலையும், 0·02M K_2CrO_4 கரைசலையும் கலந்ததால் தோன்றியது எனக் கொண்டால்,

$$Ag^+ \text{ அயனியின் செறிவு} = [Ag^+] = \frac{0{\cdot}00002}{2}$$
$$= 1 \times 10^{-5}$$
$$CrO_4^{2-} \text{ அயனியின் செறிவு} = [CrO_4^{2-}] = \frac{0{\cdot}02}{2}$$
$$= 1 \times 10^{-2}$$

எனவே, Ag_2CrO_4-ன் அயனிப் பெருக்கற்பலன்
$$= [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{--}]$$
$$= [1 \times 10^{-5}]^2 \times (1 \times 10^{-2})$$
$$= 1 \times 10^{-12}$$

Ag_2CrO_4-ன் கரைசல் பூரிதக்கரைசல் எனின், கிடைக்கும் ' அயனிப் பெருக்கற்பலன் ' கரைதிறப் பெருக்கற்பலன் (solubility product of water) எனப்படும்.

$$Ag_2CrO_4\text{-ன் } K_{sp} = 2 \times 10^{-12}$$

ஒரு கரைசலில் உள்ள பொருளின் ' அயனிப் பெருக்கற்பலன் ' (ionic product) ' கரைதிறப் பெருக்கற்பலனை ' (solubility product)விட மிகுதியாயின் பொருள் வீழ்படிவாகப் படியும்; குறைவாயின் பொருள் கரைசலிலேயே தங்கும். சான்றாக, மேற்கண்ட Ag_2CrO_4 கரைசலில் Ag_2CrO_4-ன் ' அயனிப் பெருக்கற்பலன் ' (1×10^{-12}) கரைதிறப் பெருக்கற்பலனை (2×10^{-12})விடக் குறைவு. எனவே, Ag_2CrO_4 வீழ்படிவாகப் படியாது.

(ஆ) பண்பறி பகுப்பில் பயன்பாடுகள் (Applications in Qualitative Analysis) : பண்பறிப் பகுப்பில் எதிர் அயனிகள் (cations) ஆறு குழுக்களாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன. இந்த வகையீடு ' கரைதிறப் பெருக்கற்பலனை ' அடிப்படையாகக் கொண்டது.

(*i*) எதிர் அயனிகளின் நீர்க்கரைசலுடன் முதலில் HCl சேர்க்கப்படுகிறது. (HCl முதல் குழுவின் வினை பொருள்.) இதனால், உலோகக் குளோரைடுகள் உண்டாகின்றன. இவைகளில் Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} ஆகிய மூன்றின் குளோரைடுகள் (முறையே AgCl, $HgCl_2$, $PbCl_2$) மட்டும் வீழ்படிவாகப் படி

கின்றன. மற்றவை கரைசலிலேயே தங்குகின்றன. இதற்குக் காரணம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

AgCl, $HgCl_2$, $PbCl_2$ ஆகிய மூன்றில் ' அயனி பெருக்கற் பலன்கள்' அவைகளின் 'கரைதிறப் பெருக்கற்பலன்'களை விட அதிகம். எனவே, இவை வீழ்படிவாகப் படிகின்றன.

(*ii*) முதல் குழுவைச் சேர்ந்த Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} ஆகிய மூன்றும் நீக்கப்பட்டபின் கரைசலின் வழியாக H_2S செலுத்தப் படுகிறது. (H_2S இரண்டாம் குழுவின் வினை பொருள்.) இதனால், உலோக சல்∴பைடுகள் (metallic sulphides) உண்டாகின்றன. இவைகளில் Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+} (முறையே PbS, HgS, Bi_2S_3, CuS, CdS) மட்டும் வீழ்படிவாகப் படிகின்றன. மற்றவை கரைசலிலேயே தங்குகின்றன. இதற்குக் காரணம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

இரண்டாம் குழுவின் வினை பொருள் (reagent) ஹைட்ரஜன் சல்∴பைடு. இது குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி. இது கீழ்க்காணும்படி அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது.

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

எனவே, சமநிலை மாறிலி (equilibrium constant)

$$K = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{H_2S}$$

K-ன் மதிப்பு எப்பொழுதும் மிகக் குறைவாக இருக்கிறது.

இரண்டாம் குழுப் பகுப்பில் H_2S வாயுவைச் செலுத்தப்படும் முன்பு HCl சேர்க்கப்படுகிறது. இது வீரியமிகுந்த அமிலம். இது பிரிகை அடைகிறது.

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

இதனால் கிடைக்கும் H^+ அயனி H_2Sக்கும், HCl-க்கும் பொதுவான அயனியாகும். இந்த H^+ அயனிகள் மேற்கண்ட சமநிலையில் பங்கு பெறுகின்றன. இதனால் H^+ அயனிகளின் செறிவு மிகும். ஆனால், *K*-யின் மதிப்பு மாறாதது (மாறிலி). எனவே, *K*-ன் மதிப்பு மாறாதிருக்க S^{2-} செறிவு வெகுவாகக் குறைகிறது.

பொது அயனி விளைவால் (common ion effect) மேற்கண்ட படி கிடைக்கும் குறைந்த செறிவுள்ள S^{2-} அயனிகள் உலோக அயனிகளுடன் கூடி உண்டாகும் உலோக சல்∴பைடுகளின்

'அயனிப் பெருக்கற் பலன்' மிகக் குறைவாக இருக்கும். இந்த உலோக சல்ஃபைடுகளில் கீழ்க்கண்டவைகளின் 'அயனிப் பெருக்கற் பலன்கள்' மட்டும் அவைகளின் 'கரைதிறப் பெருக்கற் பலன்'களைவிட அதிகமாக இருக்கின்றன.

$$PbS, HgS, Bi_2S_3, CuS, CdS$$

எனவே, இந்தச் சல்ஃபைடுகள் மட்டும் வீழ்படிவாகப் படிகின்றன. எஞ்சியவை கரைசலிலேயே தங்குகின்றன.

(*iii*) இரண்டாவது குழு மேற்கண்டபடி நீக்கப்பட்டபின் இருக்கும் அயனிகளில் கீழ்க்கண்டவைகள் கரையாத ஹைட்ராக்ஸைடுகளை உண்டாக்கும் இயல்புடையன.

$$Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}$$

ஆனால், இவைகளில் முதல் மூன்றின் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் [முறையே $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$] மட்டுமே வீழ்படிவாகப் படிகின்றன. எஞ்சியவை கரைசலிலேயே தங்குகின்றன. இதற்குக் காரணம் கீழ்க்காண்பதாகும்.

மூன்றாவது குழுவின் வினை பொருள்கள் (reagents) அம்மோனியம் குளோரைடும், அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடும் ஆகும். இவைகளில் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு ஒரு குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி. எனவே, அது பிரிகை அடைதலால் ஏற்படும் OH^- அயனிகளின் செறிவு குறைவாக இருக்கும்.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

அம்மோனியம் குளோரைடு மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி. எனவே, அது பிரிகை அடைதலால் தோன்றும் NH_4^+ அயனிகளின் செறிவு அதிகமாக இருக்கும்.

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

இதில் கிடைக்கும் NH_4^+ அயனி NH_4OH, NH_4Cl இரண்டிற்கும் பொதுவான அயனியாகும். இதனால், பொது அயனி வினையின் காரணமாகச் சமநிலை

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

இடப் பக்கம் நகர்கிறது. அதாவது, பிரிகை அடைதல் இன்னும் குறைந்து OH^- அயனிகளின் செறிவு மிகமிகக் குறைகிறது. இந்தக் குறைந்த செறிவுள்ள OH^- அயனிகள் உலோக அயனிகளுடன் ஈடுபட்டு உண்டாகும் உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகளில்

$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ஆகிய மூன்றின் 'அயனிப் பெருக்கற்பலன்'கள மட்டும் அவற்றின் 'கரைதிறப் பெருக்கற் பலன்'களை விட அதிகமாக இருக்கின்றன. இதனுல், $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ஆகிய மூன்று மட்டும் வீழ்படிவாகப் படிகின்றன. மற்றவை கரைசலிலேயே தங்குகின்றன.

(*iv*) மூன்றும் குழுவைச் சேர்ந்த உலோக அயனிகள் நீக்கப்பட்டபின் கிடைக்கும் கரைசலில் அம்மோனியா இருப்ப தால் கரைசல் காரப்பண்பு உடையதாக இருக்கும். இதன் வழி யாக H_2S செலுத்தப்படும். இதனுல், Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} அயனிகள் சல்ஃபைடுகளாக (முறையே Nis, CoS, ZnS, MnS) மாறி வீழ்படிவாகப் படியும். இதற்குக் காரணம் கீழ்க்காண்ப தாகும்.

அம்மோனியா உள்ள கரைசல் வழியாக H_2S செலுத்தப் படுவதால் அம்மோனியம் சல்ஃபைடு உண்டாகிறது, இது அதிக அளவு அயனியாகும் பொருள். இது அயனிகளாகப் பிரிகை அடைவதால் தோன்றும் S^{2-} அயனிகளின் செறிவு மிகுதி. இந்த அதிக செறிவுள்ள S^{2-} அயனிகள் உலோக அயனிகளுடன் ஈடுபட்டு உண்டாகும் உலோக சல்ஃபைடுகளில் கீழ்க்காண் பவைகளின் அயனிப் பெருக்கற் பலன்கள் மட்டும் அவைகளின் கரைதிறப் பெருக்கற்பலன்களை விட அதிகமாகும்.

NiS, CoS, ZnS, MnS.

எனவே, இவைகள் வீழ்படிவாகப் படிகின்றன.

(இ) எடையறி பகுப்பில் பயன்பாடுகள் (Applications in Gravimetric Analysis) : எடையறி பகுப்பில் எடை தீர்மானிக் கப்படவேண்டிய பொருள், கரையாத மற்ருெரு பொருளாக மாற்றப்பட்டு, வீழ்படிவாக முழுதும் பெறப்பட்டு எடை காணப் படுகிறது. இதற்காகச் சேர்க்கப்படும் வினைப்பொருள்கள் (reagent) வீழ்படிவாக்கி (precipitating reagent) எனப்படும் இது பெரும்பாலும் மிகுதியாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. இதனைக் கீழ்க்காணும் எடுத்துக்காட்டுகளின் துணையுடன் விளக்கலாம்.

(i) வெள்ளியை அளவிடல் (Estimation of Silver) : வெள்ளியை அளவிடும் ஆய்வில் வெள்ளி முழுதும் வெள்ளிக் குளோரைடாக மாற்றப்படுகிறது. இப்படி மாற்ற ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் (வீழ்படிவாக்கி) சேர்க்கப்படுகிறது. இதனுல் கிடைக்கும் வெள்ளிக் குளோரைடு வீழ்படிவாகப் படிகிறது. இது நீரில் சிறிதளவு கரையும் இயல்புடையது. எனவே, சரியான எடையைத் தீர்மானித்தல் இயலாது. இந்தக் குறைபாட்டை நீக்க

அதிகப்படியான ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இது பின்வருமாறு செயல்படுகிறது.

வெள்ளிக் குளோரைடு மிகமிகச் சிறிதளவு கரைந்து கீழ்க்காணும்படி அயனிகளாகப் பிரிகையுறுகிறது.

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

இதனுடன் சேர்க்கப்படும் அதிகப்படியான ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் கீழ்க்காணும்படி பிரிகை அடைகிறது.

$$HCl \longrightarrow H^{+} + Cl^{-}$$

இதனால் கிடைக்கும் Cl^{-} அயனி AgCl, HCl ஆகிய இரண்டிற்கும் பொதுவானது. எனவே, Cl^{-} அயனிகளின் செறிவு மிகுதலால் வெள்ளிக் குளோரைடு அயனிகளாகப் பிரிவடைதல் குறைகிறது (பொது அயனி விளைவு). அதாவது, சிறிதளவு வெள்ளிக் குளோரைடு கரைதல் தடுக்கப்படுகிறது. மேலும், வீழ்படிவாகப் பெறப்பட்ட வெள்ளிக் குளோரைடில் உள்ள மாசுகளை நீக்குவதற்காகக் கழுவப் பயன்படும் நீரில் சிறிதளவு ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இது கழுவும்போது AgCl நீரில் கரைதலைத் தடுக்கிறது.

(ii) பேரியத்தை அளவிடல் (Estimation of Barium): பேரியத்தை அளவிடும் ஆய்வில் பேரியம் முழுவதும் பேரியம் சல்ஃபேட்டாக (barium sulphate) மாற்றப்படுகிறது. இப்படி மாற்ற கந்தக அமிலம் (வீழ்படிவாக்கி) சேர்க்கப்படுகிறது. இதனால், கிடைக்கும் பேரியம் சல்ஃபேட் வீழ்படிவாகப் படிகிறது. இது நீரில் மிகமிகச் சிறிதளவே கரையும் இயல்புடையது. எனவே, சரியான எடையைத் தீர்மானித்தல் இயலாது. இந்தக் குறைபாட்டை நீக்க அதிகப்படியான கந்தக அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இது பின்வருமாறு செயல்படுகிறது.

பேரியம் சல்ஃபேட் மிகமிகச் சிறிதளவே கரைந்து கீழ்க்காணும்படி பிரிகையுறுகிறது.

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{--}$$

இதனுடன் சேர்க்கப்படும் அதிகப்படியான கந்தக அமிலம் கீழ்க்காணும்படி பிரிகை அடைகிறது.

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^{+} + SO_4^{--}$$

இதனால், கிடைக்கும் SO_4^{--} அயனி $BaSO_4$, H_2SO_4 ஆகிய இரண்டிற்கும் பொதுவானது. எனவே, SO_4^{--} அயனிகளின்

செறிவு மிகுதலால் பேரியம் சல்ஃபேட் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதல் குறைகிறது (பொது அயனி விளைவு). அதாவது, சிறிதளவு பேரியம் சல்ஃபேட் கரைதல் தடுக்கப்படுகிறது. மேலும் வீழ்படிவாகப் பெறப்பட்ட பேரியம் சல்ஃபேட்டிலுள்ள மாசுகளை நீக்குதற்காகக் கழுவப் பயன்படும் நீரில் சிறிதளவு கந்தக அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இது கழுவும்போது பேரியம் சல்ஃபேட் நீரில் கரைவதைத் தடுக்கிறது.

கணக்குகள் (Problems)

(1) 20°C வெப்பநிலையில் வெள்ளிக் குளோரைடின் பூரிதக் கரைசலில் $1{\cdot}60 \times 10^{-5}$ கிராம்/லிட்டர் வெள்ளிக் குளோரைடு இருப்பின் அதன் கரைதிறப் பெருக்கற் பலனைக் கணக்கிடுக. (Ag = 108 ; Cl = 35.5).

ஒரு லிட்டர் பூரிதக் கரைசலில் கரைந்துள்ள வெள்ளிக் குளோரைடு } $= 1{\cdot}60 \times 10^{-5}$ கிராம்.

வெள்ளிக் குளோரைடின் மூலக் கூறு எடை } $= 143{\cdot}5$

எனவே, வெள்ளிக் குளோரைடின் கரைதிறன் } $= \dfrac{1{\cdot}60 \times 10^{-5}}{143{\cdot}5}$

$= \dfrac{\text{கிராம் மூலக்கூறுகள்}}{\text{லிட்டர்}}$

$= 1{\cdot}1 \times 10^{-5}$ கிராம்-மூலக்கூறுகள்/லிட்டர்.

இப்பொழுது

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

எனவே, பூரிதக் கரைசலில் Ag^+ அயனிகளின் செறிவும் Cl^- அயனிகளின் செறிவும் சமம். இவைகளைக் கிராம்-அயனிகள்/லிட்டர் என்ற அலகில் குறிப்பிடின் இவை கிராம் மூலக்கூறுகள்/லிட்டர் அலகில் கூறப்பட்ட கரைதிறனுக்குச் சமம்.

∴ $[Ag^+] = [Cl^-] = 1{\cdot}1 \times 10^{-5}$ கிராம்-அயனிகள்/லிட்டர்

∴ $K_{sp} = [Ag^+]\,[Cl^-]$

$= 1{\cdot}1 \times 10^{-5} \times 1{\cdot}1 \times 10^{-5}$

$= 1{\cdot}2 \times 10^{-10}$

வெள்ளிக் குளோரைடின் கரைதிறப் பெருக்கற் பலன் $\} = 1{\cdot}2 \times 10^{-10}$

(2) $PbCl_2$-ன் கரைதிறன் 4·448 கிராம்/லிட்டர் எனின் $PbCl_2$-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் கணக்கிடுக. $Pb^{++} + 2Cl$

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{++} + 2Cl^-$$

ஒரு மூலக்கூறு $PbCl_2$ பிரிகை அடைந்து ஒரு Pb^{2+} அயனியும் இரண்டு Cl^- அயனிகளும் தோன்றுகின்றன.

$PbCl_2$-ன் செறிவு $= 4{\cdot}448$ கிராம்/லிட்டர்

$PbCl_2$-ன் மூலக்கூறு எடை $= 207 + 71 = 278$

$PbCl_2$-ன் மோலார் செறிவு $= \dfrac{4{\cdot}448}{278}$

$= 1{\cdot}6 \times 10^{-2}$ கிராம்-மூலக் கூறுகள்/லிட்டர்

எனவே,

$[Pb^{++}] = 1{\cdot}6 \times 10^{-2}$ கிராம்-அயனி/லிட்டர்

$[Cl^-] = 2 \times 1{\cdot}6 \times 10^{-2}$ கிராம்-அயனி/லிட்டர்

$= 3{\cdot}2 \times 10^{-2}$ கிராம்-அயனி/லிட்டர்

∴ $PbCl_2$-ன் கரைதிறப் பெருக்கற் பலன் $\} = [Pb^{++}]\ [Cl^-]^2$

$= [1{\cdot}6 \times 10^{-2}]\,[3{\cdot}2 \times 10^{-2}]^2$

$= 1{\cdot}638 \times 10^{-5}$

(3) Ag_2CrO_4-ன் கரைதிறன் 8×10^{-5} மோல்/லிட்டர் எனின் Ag_2CrO_4-ன் கரைதிறப் பெருக்கற் பலனைக் கணக்கிடுக.

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$

எனவே,

$$Ag_2CrO_4\text{-ன் } K_{sp} = [Ag^+]^2 . [CrO_4^{2-}]$$

இதற்குக் காரணம் ஒரு மூலக்கூறு Ag_2CrO_4 பிரிகை அடைந்து இரண்டு Ag^+ அயனிகளையும், ஒரு CrO_4^{2-} அயனியையும் தருவதாகும். எனவே, மேற்கண்ட அயனிகளின் செறிவு கிராம்-அயனி/லிட்டர் அலகில் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$[Ag^+] = 2 \times 8 \times 10^{-5} = 1{\cdot}6 \times 10^{-4}$

$[CrO_4^{2-}] = 8 \times 10^{-5}$

எனவே,

$$K_{sp} = (1{\cdot}6 \times 10^{-4})^2 (8 \times 10^{-5})$$
$$= 2{\cdot}028 + 10^{-12}$$

6·19. தாங்கல் கரைசல்கள் (Buffer Solutions)

ஒரு கரைசலுடன் கரைப்பானைச் சேர்த்து நீர்ப்பினும் அல்லது கரைசலுடன் காரம் அல்லது அமிலத்தைச் சேர்ப்பினும் கரைசலின் pH மதிப்பு மாறும். இப்படி pH மாறுதலைத் தடுக்கும் இயல்புடைய கரைசல்கள் ' தாங்கல் கரைசல்கள் ' எனப்படும். இவைகளைப் பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம். ' நீர்க்கப்படுகையில் அல்லது அமிலமோ, காரமோ சேர்க்கப்படுகையில் ஏற்படும் pH மாற்றத்தைத் தடுக்கும் கரைசல்கள் தாங்கல் கரைசல்கள்.'

தாங்கல் கரைசல்கள் பொதுவாக ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலமும் அதன் உப்பும் உள்ள கரைசலால் அல்லது ஒரு வீரியம் குறைந்த காரமும் அதன் உப்பும் உள்ள கரைசலால் ஆனவை. எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்கண்ட கரைசல்கள் தாங்கல் கரைசல்கள் ஆகும்.

(*i*) சோடியம் அசெட்டேட்டும், அசெட்டிக் அமிலமும் ;
(*ii*) சோடியம் சிட்ரேட்டும், சிட்ரிக் அமிலமும் ;
(*iii*) போராக்ஸும், போரிக் அமிலமும்.

இரண்டு அமில உப்புகளின் கலவைகளும் தாங்கல் கரைசலாகச் செயல்படும். எடுத்துக்காட்டு : டைசோடியம் ஹைடிரஜன் ஆர்த்தோபாஸ்பேட்டும், சோடியம் ஹைட்ரஜன் ஆர்த்தோபாஸ்பேட்டும் கலந்த கலவை.

தாங்கல் கரைசல் ஒன்று எப்படிச் செயல்படுகிறது என்பதை விளக்க ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலமும் (HA) அதன் உப்பும் (MA) கலந்த கரைசலைக் கருத்தில் கொள்வோம். இவைகளில் H ஹைட்ரஜனையும், M^+ உலோக அயனியையும், A^- பொது நேர் அயனியையும் குறிக்கின்றது எனக்கொண்டால்,

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$MA \longrightarrow M^+ + A^-$$

எனவே,

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$$

$$\therefore \quad [H^+][A^-] = K_{HA} \times [HA]$$

$$\therefore \quad [H^+] = K_{HA} \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

வீரியம் குறைந்த அமிலம் அதன் உப்பின் முன்னிலையில் மிகச் சிறிதளவுதான் பிரிகை அடைகிறது. எனவே, (HA) என்பது தாங்கல் கரைசலில் உள்ள வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் செறிவு ஆகும், ஆனால், உப்பு முழுவதும் பிரிகை அடைகிறது. எனவே, A^- என்பது உப்பின் செறிவு ஆகும்.

$$\therefore \quad [H^+] \simeq K_{HA} \times \frac{\text{அமிலம்}}{\text{உப்பு}}$$

கரைசல் நீர்க்கப்பட்டால் கரைசலில் உள்ள அமிலம், உப்பு இரண்டும் நீர்க்கப்படுகின்றன. இதனால், இரண்டின் ஒப்புச் செறிவு (relative concentration) ஏறத்தாழ அப்படியே இருக்கிறது. இதனால், தாங்கல் கரைசலின் (H^+) பெரிதும் மாறுவதில்லை.

ஒரு தாங்கல் கரைசலுடன் ஓர் அமிலத்தைச் (H^+ அயனிகளைச்) சேர்ப்பின் (H^+) மிகுகிறது. ஆனால்,

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$$

என்ற சமன்பாட்டில் K_{HA}-ன் மதிப்பு மாறிலியாக இருக்க வேண்டி சேர்க்கப்பட்ட அதிகப்படியான H^+ அயனிகள் A^- அயனிகளுடன் கூடி பிரிகையுறாத அமில மூலக்கூறுகளை (HA) உண்டாக்குகின்றன. இதனால், H^+ அயனிகளின் செறிவு மிகுவதில்லை. எனவே, தாங்கல் கரைசலின் pH மிகச் சிறிதளவே மாற்றம் அடைகிறது.

ஒரு தாங்கல் கரைசலுடன் ஒரு காரத்தைச் (OH^-அயனிகளைச்) சேர்ப்பின் பெரும்பான்மையான OH^- அயனிகள் H^+ அயனிகளுடன் கூடி பிரிகையுறாத நீர் மூலக்கூறுகளை உண்டாக்கு கின்றன. இதனால், $[H^+]$ குறைகிறது. ஆனால், HA மூலக் கூறுகள் பிரிகையடைதலால் H^+ அயனிகள் உண்டாகிக் குறைவை ஈடு செய்கின்றன. இதனால், தாங்கல் கரைசலின் pH சிறிதளவே மாற்றம் அடைகிறது. இப்படி, தாங்கல் கரைசலின் pH மாறாதிருப்பதற்குக் காரணமாகக் கீழ்க்காண்பவைகள் கூறப்படும்.

(அ) A^- அயனிகளின் மிகுந்த செறிவு. இவை சேர்க்கப்படும் H^+ அயனிகளை நீக்குகின்றன. இதனுல், pH மாறுவதில்லை.

(ஆ) HA மூலக்கூறுகளின் அதிகச் செறிவு. இவை பிரிகை அடைந்து H^+ அயனிகளை வழங்குகின்றன. இந்த H^+ அயனிகள் சேர்க்கப்படும் OH^- அயனிகளுடன் கூடி பிரிகையுருத நீர் மூலக்கூறுகளை உண்டாக்குகின்றன.

6·20. தாங்கல் கரைசல்களின் பயன்கள் (Uses of Buffer Solutions)

(1) ஆய்வகங்களில் தெரிந்த, மாருத pH உள்ள கரைசல்களைத் தயாரிக்க தாங்கல் கரைசல்கள் பயன்படுகின்றன.

(2) தாங்கல் கரைசல்கள் மருத்துவத்திலும், உயிர் வேதியியலிலும் (biochemistry) பெரிதும் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக கீழ்க்காண்பவைகளைக் குறிப்பிடலாம்.

(அ) குருதியில் (blood) கார்போனிக் அமிலமும் (carbonic acid) பைகார்பனேட்டுகளும் (bicarbonate) உள்ளன. மேலும், பாஸ்பேட்டுகளும் உள்ளன. இவைகளால் குருதியின் pH ஏறத்தாழ 7·4 ஆக இருக்கிறது. இதில் $\pm$ 0·5 மாற்றம் ஏற்படினும் மரணம் ஏற்படும். எனவே, இந்தச் சமநிலையைக் காத்து pH 7·4 இருக்கும்படி செய்ய பிணியாளரின் குருதி ஓட்டத்தில் மருந்துகள் ஊசிகள் மூலம் கலக்கப்படும்.

(ஆ) இரப்பை நீரின் pH 2—1·4-க்கு இடைப்பட்டது. இதில் உயர்வு ஏற்படின் வாந்தி தோன்றும். இப்படி மாறின் அதை மீண்டும் பழைய நிலைக்குக் கொண்டுவர மருந்துகள் பயன்படுத்தப்படும்.

(இ) பெப்ஸின் எனப்படும் என்ஸைம் இரப்பையில் சுரக்கிறது. இதன் pH மதிப்பு 1—2-க்கு இடைப்பட்டு இருக்கும் போது இதன் செயல்புரித் திறன் மிகுதியாகும்.

(3) தாங்கல் கரைசல்கள் மின்முலாம் பூசுதலில் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. மேலும், உணவுப் பொருள்களையும் பானங்களையும் (drinks) அதிக அமிலத் தன்மை அடையாது காத்துப் பதம் செய்யவும் தாங்கல் கரைசல்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

வினாக்கள்

1. ஓர் அமைப்பின் pH என்பதன் பொருள் என்ன ?
ஓர் அமைப்புடன் அமிலம் அல்லது காரம் சேர்க்கப் படினும் அமைப்பின் pH மதிப்பு மாருதிருக்கும்படி எப்படி பிரிக்கப்படுகிறது என்பதை விளக்குக.
[செ. ப., செப்டம்பர் '60]

2. ஓர் அமிலத்தின் வலிவு என்பதன் பொருளை விளக்குக? அமிலங்களில் ஒப்பு வலிவுகளைத் (relative strength) தீர்மானிப்பதற்கான முறைகளை விவரிக்க? கீழ்க்காண்பவை களைச் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் விளைவுகளை விளக்குக.
(அ) போரிக் அமிலக் கரைசலுடன் கிளிசரால் சேர்ப்பதால்
(ஆ) அசெட்டிக் அமில கரைசலுடன் சோடியம் அசெட்டேட் சேர்த்தல்.
[செ. ப., செப்டம்பர் '61]

3. ஒரு கரைசலின் pH மதிப்புப்பற்றிக் குறிப்பு வரைக.
[செ. ப., செப்டம்பர் '61]

4. ஒரு மின்பகுளிப் பிரிகையுறுதலின் விகிதம் என்பது என்ன? கடத்துத் திறன் அளவுகளிலிருந்து எப்படிக் கணக்கிடப் படுகிறது என்பதைக் காட்டுக.
[செ. ப , ஏப்ரல் '62]

5. ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவுபற்றிக் குறிப்பு வரைக.
[செ. ப., ஏப்ரல் '63]

6. கீழ்க்காண்பவைகளின் பொருள்பற்றி விவரிக்க :
(அ) மூலக்கூறு கடத்துத் திறன்
(ஆ) சமான எடை கடத்துத் திறன்
(இ) பிரிகையுறும் விகிதம்
இவைகளின் முக்கியத்துவம்பற்றிக் குறிப்பிடுக.
[செ. ப., செப்டம்பர் '63]

7. அயனிகளாகப் பிரிகையுறுதல்பற்றிய கொள்கையின் அடிப்படை உண்மைகளைக் கூறுக. இந்தக் கொள்கைக்குச் சாதகமான சான்றுகளை விவரிக்க.
[செ. ப., செப்டம்பர் '64]

8. கரைசலில் உள்ள ஒரு மின்பகுளியின் சமான எடை கடத்துத் திறன் கரைசல் நீர்க்கநீர்க்க மிகுகிறது. மிக

அதிக நீர்ப்பில் ஒரு வரம்பு மதிப்பை (limiting value) அடைகிறது என்பதை விளக்குக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '65]

9. சமான எடை கடத்துத் திறன்பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

[செ. ப., செப்டம்பர் '65 ; ஏப்ரல் '67]

10. அயனிகளாகப் பிரிகையுறுதல்பற்றிய கொள்கையின் அடிப்படை உண்மைகளைக் கூறுக. இந்தக் கொள்கைக்குச் சாதகமான சான்றுகளை விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '65]

11. ஒரு கரைசலின் ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படும் ஏதேனுமிரண்டு முறைகளை விவரிக்க. 25°C-ல் கீழ்க்கண்ட கரைசல்களின் pH என்ன ?

(அ) 0·01 N ஹைடிரோ குளோரிக அமிலம்

(ஆ) 0·01 N சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு

[கரைசல் 25°C-ல் $K_w = 10^{-14}$]

[செ. ப., ஏப்ரல் '66]

12. ஓர் உலோக மின்கடத்தி மின்சாரத்தைக் கடத்துவதற்கும், ஒரு மின்பகுளி மின்சாரத்தைக் கடத்துவதற்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடு என்ன ?

[செ. ப., செப்டம்பர் '66]

13. அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவைகளின் வலிவுபற்றிக் குறிப்பு வரைக.

[செ. ப , செப்டம்பர் '66]

14. நிறங்காட்டிகளைப் (indicators) பயன்படுத்தி ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பைத் தீர்மானிக்கும் முறையை விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '67]

15. ஒரு மின்பகுளியின் நீர்க்கரைசலின் சமான எடை கடத்துத் திறனைத் தீர்மானிக்கும் ஆய்வினை விவரிக்க.

[செ. ப , ஏப்ரல் '68]

16. ஒரு கரைசலின் ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவைத் தீர்மானிக்கும் முறையை விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '68]

17. ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவைப்பற்றிக் குறிப்பு வரைக

[செ. ப.. ஏப்ரல் '69]

18 சமான எடை கடத்துத் திறனிலிருந்து ஒரு மின்பகுளியின் பிரிகையுறும் வீதம் எப்படித் தீர்மானிக்கப்படுகிறது ?

[செ. ப., ஏப்ரல் '69]

7. கூழ்மங்கள்
(Colloids)

7·1. கூழ்ம நிலை (Colloidal State)

தாமஸ் கிரஹாம் (Thomas Graham) நீர்மங்களின் பரவுதல் பற்றி ஆராயும்போது இருவகையான பொருள்களை இனங் கண்டார். அவை,

(1) சவ்வின் வழியாக வெகு விரைவாக ஊடுருவிச் செல்லும் பொருள்கள். இவை படிகவடிவம் உடையன. எனவே, இவைகள் படிகப் பொருள்கள் (crystalloids) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டுகள் : உப்பு, சர்க்கரை, யூரியா முதலியன.

(2) சவ்வின் வழியாக ஊடுருவிப் பரவும் பொருள்கள். இவை படிக வடிவமற்றவை. இப்படி சவ்வின் வழியாக ஊடுருவாத பொருள்கள் கூழ்மங்கள் (colloids) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டுகள் : ஸ்டார்ச், கோந்து (gum), ஜெலாட்டின் (gelatine) முதலியன.

பின்னர் நிகழ்ந்த ஆய்வுகள் கூழ்மங்கள் எனப்படும் பொருள்களைப் படிக வடிவிலும், படிகப் பொருளைக் கூழ்மங் களாகவும் தயாரிக்க முடியும் என்று காட்டின. இதன் காரணமாக மேற்கண்ட வகையீடு முற்றிலும் சரியன்று என்பது தெரிந்தது.

முதலில் கருதப்பட்டதுபோல் கூழ்மம் என்பது ஒரு குறிப் பிட்ட வகையான பொருள் அன்று ; மாறாக ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் இருக்கும் ஒரு பொருள் என்று இப்பொழுது கருதப் படுகிறது.

ஒரு பொருள் வேறொரு நிலைமையில் இருக்கும் மற்றொரு பொருளில் துகள்களாக (particles), துளிகளாக (droplets) அல்லது குமிழ்களாகச் (bubbles) சிதறி இருப்பின் அது கூழ்மம் ஆகும்.

7·2. தொங்கல், கரைசல், கூழ்மங்கள் (Suspension, Solution and Colloids)

மணல் போன்ற கரையாத பொருளை நுண் பொடிகளாக்கி நீரில் சேர்த்துக் கலக்கினால் கிடைக்கும் கலவை கலங்கலாக (turbid) இருக்கும். இந்தக் கலவையை அப்படியே வைத்து இருப்பின் மணல் துகள்கள் கீழே படிதலால் நீர் தெளிவடையும். இத்தகைய கலவைகள் இயல்பில் பலபடித்தானவை. இவைகள் தொங்கல்கள் (suspension) எனப்படும்.

சர்க்கரை, உப்பு போன்ற பொருளை நீரில் சேர்த்துக் கலக்கின் பொருளின் துகள்கள் முழுவதும் மறைந்து தெளிவான கரைசல் கிடைக்கும். இத்தகைய கரைசல்கள் ஒருபடித்தானவை. இவைகள் கரைசல்கள் அல்லது உண்மைக் கரைசல்கள் (true solution) எனப்படும்.

தூள்களாக்கப்பட்ட ஸ்டார்ச் போன்ற பொருளைக் கொதிக்கும் நீருடன் சேர்த்துக் கலக்கின் ஒரு கலவை கிடைக்கும். இது ஒருபடித்தான தன்று, எனினும், இதில் பலபடித்தான தன்மையின் அறிகுறிகள் சிறிதும் இல்லை. மேலும், இதில் உள்ள துகள்கள் கீழே படியாமல் அப்படியே தொங்கலில் முடிவின்றி இருக்கின்றன. இத்தகைய கலவைகள் கூழ்மங்கள் (colloids) எனப்படும்.

கூழ்மங்கள் பண்பால் தொங்கல்களுக்கும் கரைசல்களுக்கும் இடைப்பட்டவை. கூழ்மங்களின் பெரும்பான்மையான பண்புகளுக்குக் காரணம் கூழ்மங்களில் உள்ள துகள்களின் பருமன் ஆகும். தொங்கல், கரைசல், கூழ்மம் ஆகியவைகளில் உள்ள துகள்களின் விட்டங்கள் கீழே அட்டவணைப்படுத்தப்பட்டு உள்ளன.

பெயர்	துகள்களின் விட்டங்கள்
தொங்கல்	100—50000 $m\mu$
கூழ்மநிலை	1—100 $m\mu$
கரைசல்	$<1\ m\mu$

7·3. கூழ்மங்களின் வகையீடு (Classification of Colloids)

கூழ்மத்தில் இரண்டு நிலைமைகள் (phases) இருக்கும். இதுவே இதனை உண்மைக்கரைசல்களினின்று பிரித்தறிய துணை செய்கிறது. கூழ்மத்தில் இருக்கும் இரண்டு நிலைமைகளில் ஒன்று 'பிரிகை நிலைமை' (dispersed phase) என்றும். மற்றொன்று 'பிரிகை ஊடகம்' (dispersion medium) என்றும் பெயர் பெறும். இவைகளின் முன்னது சிதறப்பட்டு இருக்கும் பொருள்; பின்னது சிதறல் நிகழ்ந்து உள்ள நிலைமை.

(அ) இரு நிலைமைகளின் தொகுப்புநிலை அடிப்படையில் அமைந்துள்ள வகையீடு (Classification based on the Aggregation of Two Phases): கூழ்மத்தில் இரண்டு நிலைமைகள் உள்ளன. ஒன்று பிரிகை நிலைமை; மற்றொன்று பிரிகை ஊடகம். இந்த இரண்டு நிலைமைகளின் தொகுப்பு நிலைகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு கூழ்மங்கள் கீழ்க்காணும்படி வகையிடப்பட்டுள்ளன.

பிரிகை நிலைமை	பிரிகை ஊடகம்	பெயர்	எடுத்துக்காட்டுகள்
திண்மம்	திண்மம்	திண்மக் கரைசால் (Solid sol)	வண்ணக் கண்ணாடிகள்
நீர்மம்	திண்மம்	களி (Gel)	பாகுகள் (Jellies)
வாயு	திண்மம்	திண்ம நுரைப்பு (Solid foam)	ப்யூமிஸ் கல் (Pumice stone)
திண்மம்	நீர்மம்	கரைசால் (Sol)	சேறு (நீரில் களி மண்)
நீர்மம்	நீர்மம்	பால்மம் (Emulsion)	பால்
வாயு	நீர்மம்	நுரைப்பு (Foam)	நுரை (Froth)
திண்மம்	வாயு	வாயுக் கரைசால் (Aerosol)	புகைகள். மேகங்கள்
நீர்மம்	வாயு	வாயுக் கரைசால் (Aerosol)	மூடுபனி

(ஆ) கூழ்மங்களின் தோற்ற அடிப்படையில் அமைந்த வகையீடு (Classification based on the Appearance of the Colloids) : ஒரு கூழ்மம் சற்றுக் கெட்டியான அமைப்புடன் இருப்பின் அது களி (gel) எனப்படும். ஒரு கூழ்மம் ஒரு பாய்மம் (fiuid) போல் இருப்பின் அது கரைசால் (sol) எனப்படும். கரைசால்கள் அவைகளிலுள்ள பிரிகை ஊடகத்தைப் பொறுத்து மேலும் வகையிடப்படும்.

பிரிகை ஊடகம்	கூழ்மத்தின் பெயர்
1. நீர்	நீர்க் கரைசால் (Hydrosol)
2. ஆல்கஹால்	ஆல்கோ-கரைசால் (Alcosol)
3. காற்று	காற்றுக் கரைசால் (Aerosol)

(இ) நிலைமைகளின் இடையீட்டின் அடிப்படையில் அமைந்த வகையீடு (Classification based on the Interaction of Phases): ஒரு கூழ்மத்தில் உள்ள 'பிரிகை நிலைமை' பிரிகை ஊடகத்தின் மீது குறிப்பிடத்தக்க கவர்ச்சி கொண்டு இருப்பின் அந்தக் கூழ்மம் 'கரைப்பான் கவர் கூழ்மம்' (lyophilic colloid) எனப்படும்.

மாறாக் கூழ்மத்தில் உள்ள பிரிகை நிலைமை பிரிகை ஊடகத்தின் மீது மிகச் சிறிதளவே கவர்ச்சி கொண்டு இருப்பின் அந்தக் கூழ்மம் 'கரைப்பான் விலக்கும் கூழ்மம்' (lyophibic colloid) எனப்படும்.

7·4. கூழ்மங்கள் தயாரிப்பு (Preparation of Colloids)

'கரைப்பான் கவர் கூழ்மங்களை' எளிதாகத் தயாரிக்க முடியும். எடுத்துக்காட்டு: ஸ்டார்ச், ஜெலாட்டின், கோந்து போன்ற பொருள்கள். இவைகளைப் பெருத்தமான நீர்மங்களுடன் சேர்த்துச் சிறிது சூடாக்கின் அவை எளிதில் கூழ்மக் கரைசல்களாக மாறுகின்றன.

'கரைப்பான் விலக்கும் கூழ்மங்களை' எளிதாகத் தயாரித்தல் இயலாது. மேலும், இவை மின்பகுளிகளின் (electrolytes) முன்னிலையில் நிலைத்தன்மை இல்லாதிருக்கும். எனவே, இவைகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படும் பொருள்களும், தயாரிக்கப் பயன்படும் சாதனங்களும் மிகத் தூய்மையானதாக இருக்க வேண்டும். இவ்வகை கூழ்மங்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள் இரண்டு வகைப்படும். அவை,

(1) சேர்ப்பு முறைகள்.

(2) பிரிகை முறைகள்.

(அ) சேர்ப்பு முறைகள்(Condensation Methods): சேர்ப்பு முறைகளில் கரைசல்களில் உள்ள அதிக எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் (அல்லது) அயனிகள் ஒருங்கு சேர்க்கப்பட்டுக் கூழ்மத்தில் உள்ள துகள்களின் அளவிற்குப் பெரிதாக்கப்பட்டுக் கூழ்மம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

(1) ஆக்ஸிஜனேற்றம் (Oxidation): இந்த முறையில் கந்தகக் கூழ்மம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இதற்காக நீரில் கந்தக-டை-ஆக்ஸைடு கரைந்து உண்டான கரைசலின் வழியாக ஹைடிரஜன் சல்ஃபைடு வாயு செலுத்தப்படுகிறது. இதனால், பால் போன்ற கந்தகத்தின் கூழ்மக் கரைசல் தோன்றுகிறது.

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 2H_2O + 3S$$

(கூழ்மநிலை)

(2) குறைப்பு (Reduction): இந்த முறையில் தங்கம், வெள்ளி, ஈயம், பிளாட்டினம் போன்ற உலோகங்களின் கூழ்மங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இதற்காக இந்த உலோகங்களின் உப்புக் கரைசல்கள் குறைப்பான்களால் (reducing agent) குறைக்கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக தங்கத்தின் உப்பாகிய ஆரிக் குளோரைடை ஸ்டானஸ் குளோரைடு என்னும் குறைப்பானுல் குறைப்பின் தங்கக் கூழ்மம் கிடைக்கும்.

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 \longrightarrow 3SnCl_4 + 2Au$$

(3) நீராற்பகுப்பு (Hydrolysis): இந்த முறையில் 'ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு கூழ்மம்' (colloidal ferric hydroxide) தயாரிக்கப்படுகிறது. இதற்காகச் செறிவு மிகுந்த ஃபெர்ரிக் குளோரைடு (ferric chloride) கரைசலில் சிறிதளவு (சில மில்லி லிட்டர்கள்) அதிக அளவுள்ள (ஏறத்தாழ 1500 மி. லி.) கொதிக்கும் நீரில்

ஊற்றப்படுகிறது. இதனால் அடர் சிவப்பு நிறமுள்ள ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு கூழ்மம் தோன்றுகிறது.

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HCl$$

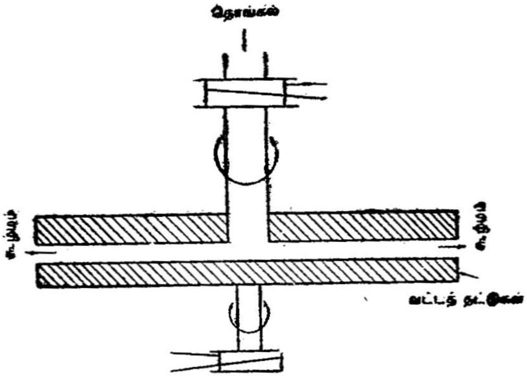
மின்பகுளி (HCl) கூழ்மப் பிரிப்பு முறையில் (dialysi s) நீக்கப் படுகிறது.

(4) **இரட்டைச் சிதைவு** (Double Decomposition) : இந்த முறையில் 'ஆர்சீனியஸ் சல்∴பைடு கூழ்மம்'(colloidal solution of arsenious sulphide) தயாரிக்கப்படுகிறது. இதற்காக நீரில் ஆர்சீனியஸ் ஆக்ஸைடு கரைந்து உண்டான கரைசல் வழியாக ஹைடிரஜன் சல்ஃபைடு வாயு செலுத்தப்படுகிறது. இதனால், மஞ்சள் நிற ஆர்சீனியஸ் சல்∴பைடு கூழ்மம் கிடைக்கிறது.

$$As_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 3H_2O$$

(ஆ) பிரிகை முறைகள் (Dispersion Methods) : பிரிகை முறைகளில் ஒரு பொருளிலுள்ள பெரிய துகள்கள் கூழ்மத்தில் உள்ள துகள்களின் பருமன் அளவிற்குச் சிறிதாக உடைக்கப் பட்டுக் கூழ்மம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

(1) **இயந்திர வழிப் பிரிகை** (Mechanical Dispersion): பொருளின் பெரும் துகள்கள் கூழ்ம இயந்திரத்தில் (colloid mill) கூழ்மத் துகளின் பருமன் அளவிற்குச் சிறிதாக்கப்படு கின்றன.



படம் 7·1.

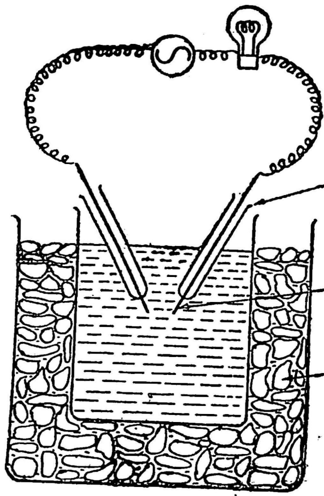
கூழ்ம இயந்திரம்.

இந்த இயந்திரம் எதிர் எதிர்த் திசைகளில் மிகுந்த விரைவுடன் சுழலும் இரண்டு வட்டத்தட்டுகளால் ஆனது. இவைகள்

பொருளின் பெரிய துகள்களைக் கூழ்மத் துகளின் பருமன் அளவிற்குத் துணித்துப் பொடியாக்குகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக வண்ணங்கள் (paints), நிறப்பொருள்கள் (pigments) இந்த இயந்திரங்களில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

(2) பிரெடிக்கின் முறை (Bredig's Method): தங்கம், வெள்ளி, பிளாட்டினம் போன்ற உலோகங்களின் கூழ்மக் கரைசல்கள் இம்முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இதற்காக மிகச் சிறிதளவு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கலந்த, குளிர்ந்த நீரினுள் வைக்கப்பட்டு இருக்கும் இரண்டு உலோகத் தண்டுகளுக்கு இடையில் மின்வில் (electric arc) உண்டாக்கப்படுகிறது.



படம் 7·2.
பிரெடிக்கின் முறை.

இதனால், உலோகத் தண்டுகளில் உள்ள துகள்கள் பிரிகின்றன. இவைகளில் சில கூழ்மத் துகள்களின் அளவின. இவைபோக எஞ்சிய பெருந்துகள்கள் வடிகட்டிப் பிரிக்கப்படுகின்றன.

(3) மின்பகுளியால் கூழ்மமாக்கல் முறை (Peptisation Method): ஒரு மின்பகுளியைச் (electrolyte) சேர்த்து ஒரு வீழ்படிவினைக் (precipitate) கூழ்மக் கரைசலாக்கும் முறை மின்பகுளியால் கூழ்மமாக்கல் முறை (peptisation method) எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டாக, புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட பிரஷ்யன் நீலத்தின் (Prussian blue) வீழ்படிவை வடிகட்டி எடுத்து, வாலை

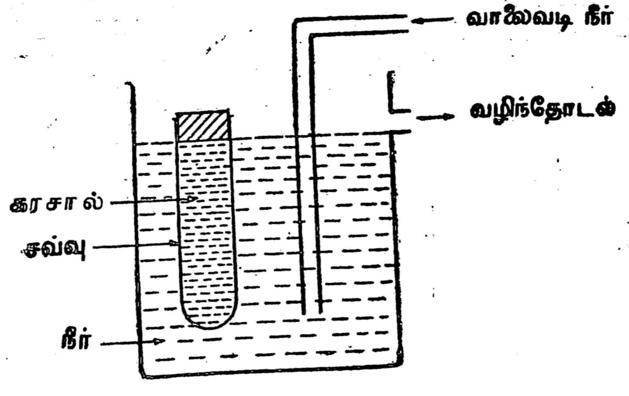
வடிநீரால் நன்ருகக் கழுவி அதனுடன் 5% ஆக்ஸாலிக் அமிலக் கரைசலைச் (oxalic acid solution) சேர்த்தால் வீழ்படிவு கூழ்மக் கரைசலாக மாறும். இதனுல், பிரஷ்யன் நீலத்தின் கரைசால் (sol) கிடைக்கும்.

இந்த முறையில் பயன்படுத்தப்படும் ஆக்ஸாலிக் அமிலம் (oxalic acid) கூழ்மமாக்கி (peptising agent) எனப்படும் இதனைக் கரைசாலில் இருந்து நீக்கினும் கரைசால் (sol) நிலைத் தன்மையை இழக்காது.

7·5. கூழ்மக் கரைசல்களைத் தூய்மைப்படுத்தல் (Purification of Colloidal Solution)

கூழ்மக் கரைசலில் மின்பகுளிகள் இருப்பின் அவை கூழ்மத்தை வீழ்படிவாக மாற்றும். எனவே, நிலையான கூழ்மக் கரைசல்களைத் தயாரிக்க மின்பகுளியை நீக்க வேண்டும். இப்படி, கரைசல்களைத் தூய்மைப்படுத்த கூழ்மப் பிரிப்பு (dialysis) என்னும் முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதற்காகப் பயன்படும் கருவி கூழ்மப் பிரிப்பான் (dialyser) எனப்படும்.

(அ) கூழ்மப் பிரிப்பு (Dialysis) : ஒரு கூழ்மக் கரைசலில் உள்ள மின்பகுளிகளைப் பொருத்தமான சவ்வின் (membrane) வழியாக விரவச் (diffuse) செய்து நீக்கும் முறை கூழ்மப் பிரிப்பு (dialysis) எனப்படும். இம்முறை படம் 7·3-ல் சித்திரிக்கப் பட்டுள்ளது.



படம் 7·3.
கூழ்மப் பிரிப்பு.

கரைசால் உள்ள சவ்வு (membrane) பின்வரும் ஏதாவது ஒன்றினுல் ஆனது. சில விலங்கு சவ்வுகள், செலபோன்

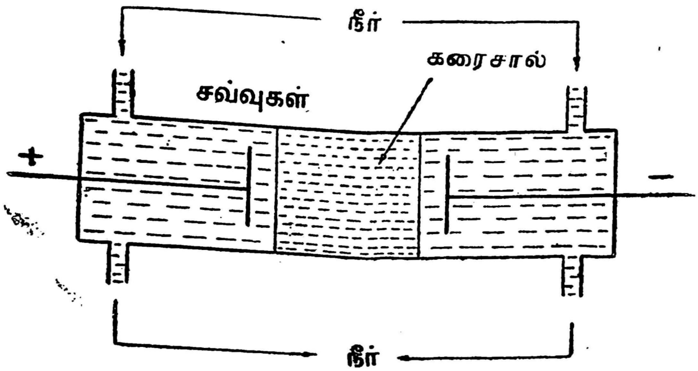
(cellophane), நைட்ரோ செல்லுலோஸ் (nitro cellulose) அல்லது இவை போன்ற பொருள்கள்.

இந்தச் சவ்வு கரைசாலிலுள்ள கரைந்த பொருள்களை ஊடுருவ விடும் தன்மையுடையது. ஆனால், இது கூழ்மத் துகள்களை ஊடுருவ விடாது.

கரைசால் உள்ள சவ்வு காய்ச்சி வடித்த நீர் நிரம்பிய தொட்டியில் தொங்க விடப்படுகிறது. இதனால், கரைசாலில் உள்ள கரைந்த பொருள்கள் சவ்வின் வழியாக ஊடுருவி நீரை அடைகின்றன ; கரைசால் தூய்மை பெறுகிறது.

கூழ்மப் பிரிப்பினை மிகுதிப்படுத்த தொடர்ந்த நீரோட்டம் ஏற்படுத்தப்படுகிறது. கரைசால் சிறிது சூடாக்கப்படின் இம் முறை விரைந்து நிகழ்கிறது.

(ஆ) மின்னூற் கூழ்மப் பிரிப்பு (Electrodialysis). மின் புலத்தால் நிகழும் கூழ்மப் பிரிப்பு மின்னூற் கூழ்மப் பிரிப்பு எனப்படும். இம்முறை படம் 7·4-ல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 7·4.

மின்னூற் கூழ்மப் பிரிப்பு.

கூழ்மப் பிரிப்பானில் (dialysis) மின்வாய்த் தண்டுகள் நீர் நிரம்பி ஓடும் வெளிக் கலன்களில் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. இதனால் தோன்றும் மின்புலத்தில் மின்பகுளிகளின் அயனிகள் எதிர் எதிர் மின்வாய்த் தண்டுகளை நோக்கி நகர்கின்றன. இப்படி நேர்மின் அயனிகள் எதிர்மின்வாய் நோக்கியும் எதிர்மின் அயனிகள் நேர்மின்வாய் நோக்கியும் நகர்கின்றன. இதனால்

மின்பகுளிகள் முற்றிலும் நீங்கி உள்கலனில் உள்ள கரைசால் தூய்மை பெறுகிறது.

7·6. கூழ்மங்களின் பண்புகள் (Properties of Colloids)

(1) பலபடித்தன்மை (Heterogeneity) : பிரிகை ஊடகத்தில் சிறுசிறு திண்மத் துகள்கள் சிதறியிருக்கும் அமைப்பே கூழ்மக் கரைசல் ஆகும். இதில் விரவியுள்ள கூழ்மத் துகள்கள் மூலக்கூறுகளைவிட பெரியவை. எனவே, கூழ்மக் கரைசலை ஒரு மேநிலை நுண்ணோக்கியின் மூலம் நோக்கின் திண்மநிலை, நீர்மநிலை இரண்டையும் காணலாம். இதனால், கூழ்மங்களின் பலபடித் தன்மையை அறியலாம்.

(2) மூலக்கூறு எடை (Molecular Weight) : கூழ்மங்களின் மூலக்கூறு எடைகள், சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம், உறைநிலைத் தாழ்வு போன்றவைகளை அளந்து தீர்மானிக்கப்பட்டு உள்ளன. இவை மிக அதிகமாக இருக்கின்றன.

கூழ்மம்	மூலக்கூறு எடை
ஸ்டார்ச்	32,000
ஜெலாட்டின்	40,000
ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசால்	6,000

(3) சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் (Osmotic Pressure) : கூழ்மக் கரைசல்கள் கீழ்க்கண்ட தொகைசார் பண்புகளைக் (colligative properties) காட்டுகின்றன.

(அ) சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்

(ஆ) ஒப்பு ஆவி அழுத்தத் தாழ்வு (Relative lowering of vapour pressure)

(இ) உறைநிலைத் தாழ்வு (Depression of freezing point)

(ஈ) கொதிநிலை ஏற்றம்(Elevation of boiling point).

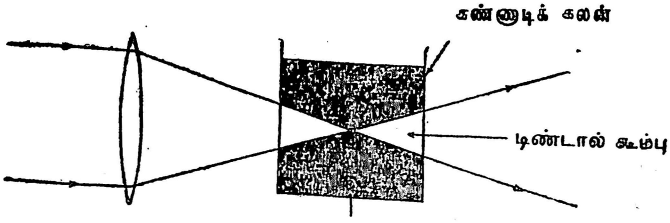
இப்பண்புகள் கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தன. கூழ்மக் கரைசல்களில் உள்ள துகள்களின் அளவு பெரிது ; துகள்களின் எண்ணிக்கை குறைவு. இதனால், மேற்கண்ட பண்புகளின் மதிப்புகள் மிகக் குறைவாக இருக்கின்றன. இவைகளில் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் மட்டுமே அளக்கும்

அளவுக்கு இருக்கிறது. எனவே, இது மட்டும் கூழ்மத் துகள்களின் மூலக் கூறு எடையைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படுகிறது.

(4) வடிகட்டப்படும் தன்மை (Filtrability): கூழ்மத் துகள்கள் சாதாரண வடிதாளில் உள்ள துகள்களைவிட அளவில் சிறியன. எனவே, இவை எளிதாக வடிதாள் வழியாக ஊடுருவிச் செல்லும். இதனால், இவைகளைச் சாதாரணமாக வடிகட்டிப் பிரிக்க முடியாது. இதற்காக, இவைகளை வடிகட்ட நுண்துளை வடிகட்டிகள் (ultra filters) பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

(5) டிண்டால் விளைவு (Tyndall Effect): ஓர் உண்மைக் கரைசலின் வழியாக ஓர் ஒளிக்கற்றையைச் (beam of light) செலுத்தின் கரைசலில் அந்தக் கற்றையின் தடம் (path) கண்ணுக்குப் புலனாகாது. மேலும், கற்றையின் திசைக்குச் செங் கோணத்தில் இருந்து நோக்கின் கருமையே (dark) தோன்றும்.

ஒரு கூழ்மக் கரைசல் வழியாக ஓர் ஒளிக்கற்றையைச் செலுத்தின் கரைசலில் அந்தக் கற்றையின் தடம் ஒளிரும். மேலும், கற்றையின் திசைக்குச் செங்கோணத்தில் இருந்து நோக்கின் கூழ்மத் துகள்கள் கருமையான பிற்புலத்தில் சிதறிக் கிடக்கும் ஒளித்துளிகளாகத் தோன்றும். இதற்குக் காரணம், கூழ்மத் துகள்கள் ஒளிக்கற்றையைச் சிதறச் செய்தல் ஆகும்.



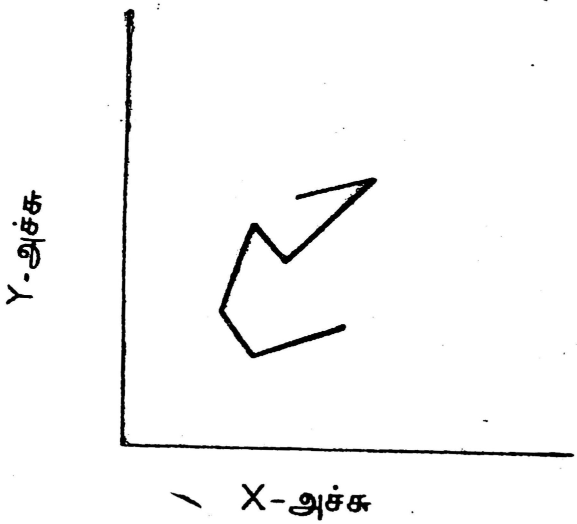
படம் 7·5.

டிண்டால் விளைவு.

கூழ்மக் கரைசலில் ஏற்படும் இந்த விளைவை ஃபாரடே (Faraday) முதலில் கண்டார். அடுத்து டிண்டால் (Tyndall) இதுபற்றி விரிவாக ஆராய்ந்தார். எனவே, இந்த விளைவு டிண்டால் விளைவு (Tyndall effect) எனப்பட்டது.

(6) ப்ரௌனியன் இயக்கம் (Brownian Movement) : ஒரு மேனிலை நுண்ணோக்கியால் (ultramicroscope) ஒரு கூழ்மக் கரைசலை நோக்கின் கூழ்மத் துகள்கள் முடிவிலா (ceaseless), முறையில்லா (random) இயக்கத்தில் இருப்பது தோன்றும். இந்த இயக்கம் ப்ரௌனியன் இயக்கம் எனப்படும்.

ஒரு கூழ்மத் துகள் ப்ரௌனியன் (Brownian) இயக்கத்தில் 30 நொடி இடைவெளிகளில் கடந்து எய்தும் நிலைகள் (positions) படம் 7·6-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ளது.



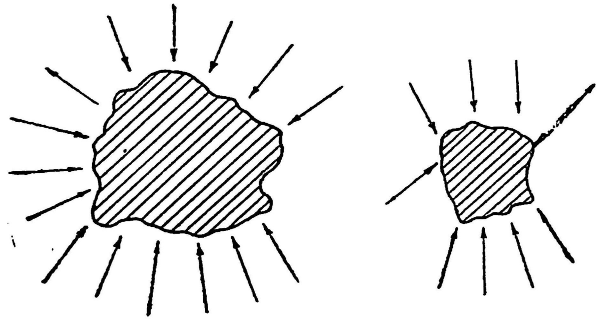
படம் 7·6.

ஒரு துகளின் ப்ரௌனியன் இயக்கம்.

இந்த இயக்கத்தை முதன் முதலில் கண்டறிந்தவர் ராபர்ட் ப்ரௌன் (Robert Brown) என்னும் தாவரவியல் அறிஞர். இவர் நீரில் மிதக்கும் மகரந்தத் தூள்கள் முடிவிலா, முறையிலா இயக்கத்தில் இருப்பதை நுண்ணோக்கியால் கண்டறிந்தார். எனவே, தான் இந்த இயக்கம் ப்ரௌனியன் இயக்கம் எனப்பட்டது.

இந்த இயக்கம் பிரிகை ஊடகத்தின் (dispersion medium) மூலக்கூறுகள் கூழ்மத் துகள்களைத் தொடர்ந்து தாக்குதலால் ஏற்படுகிறது. இந்த இயக்கத்தின் வேகம் கூழ்மத் துகள்களின் பருமனைப் பொறுத்தது. பருமன் மிகுந்தால் வேகம் குறையும்; பருமன் குறைந்தால் வேகம் மிகும்.

கூழ்மத் துகள் பெரிதாக இருப்பின் மூலக்கூறுகளால் சுற்றிலும் ஏற்படும் தாக்குதல்கள் ஓரளவு சமமாக இருக்கும். இதனால், ப்ரௌனியன் இயக்கத்தின் வேகம் குறைவாக இருக்

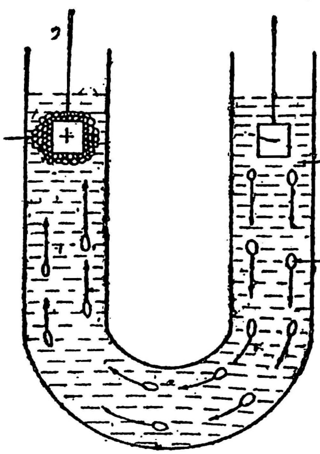


படம் 7·7.

நகர்வதற்கான பெரிய துகளின் குறைந்த வாய்ப்பும்
சிறிய துகளின் அதிக வாய்ப்பும்.

கும். கூழ்மத் துகள் சிறிதாக இருப்பின் சுற்றிலும் ஏற்படும் தாக்குதல்கள் சமமாக இருக்காது. எனவே, இயக்கத்தின் வேகம் அதிகமாக இருக்கும். இதனைப் படம் 7·7-ல் காணலாம்.

(7) **மின்முனைக் கவர்ச்சி** (Electrophoresis): கூழ்மத் துகள்கள் பொதுவாக மின்னேற்றம் உடையன. எனவே, இவை



படம் 7·8.

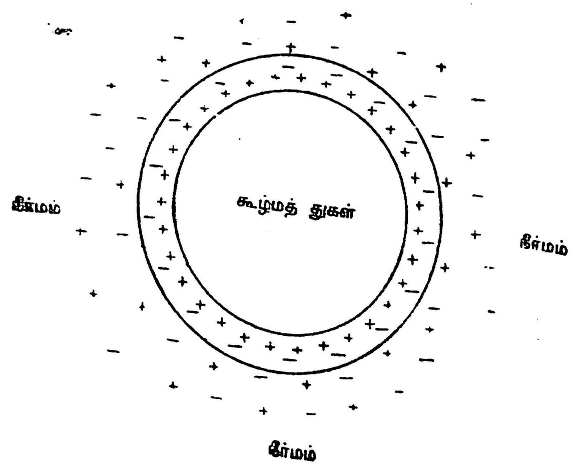
மின்முனைக் கவர்ச்சி.

மின்புலத்தில் வைக்கப்படின் எதிர்மின்வாய் அல்லது நேர்மின் வாய் நோக்கி நகரும். இந்த நகர்ச்சி (migration) மின்முனைக் கவர்ச்சி எனப்படும். இதனைப் படம் 7·8 காட்டுகிறது.

மின்முனைக் கவர்ச்சியின் மூலம் கூழ்மத் துகள்களின் மின் சுமையைக் காணலாம். கூழ்மத் துகள்கள் நேர்மின்வாய் நோக்கி நகர்ந்தால் அவை எதிர் மின்சுமை உடையன. கூழ்மத் துகள்கள் எதிர்மின்வாய் நோக்கி நகர்ந்தால் அவை நேர் மின் சுமை உடையன. நீர் பிரிகை ஊடகமாக இருக்கும் நீர்க் கரைசால் (hydrosols)களில்

நேர் மின்சுமை உடைய துகள்கள்	எதிர் மின்சுமை உடைய துகள்கள்
உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகள் (Metallic hydroxides)	உலோகங்கள், உலோக சல்ஃபைடுகள், கரிம கூழ்மங்கள் (Organic colloids)

கரைசால்களில் மின்பகுளிகள் மாசாகக் கரைந்துள்ளன. இவைகளிலிருந்து அயனிகளைக் (ions) கூழ்மத் துகள்கள் தங்கள் பரப்பில் கவர்கின்றன. இந்த நிகழ்ச்சி 'பரப்புக் கவர்ச்சி'



படம் 7·9.

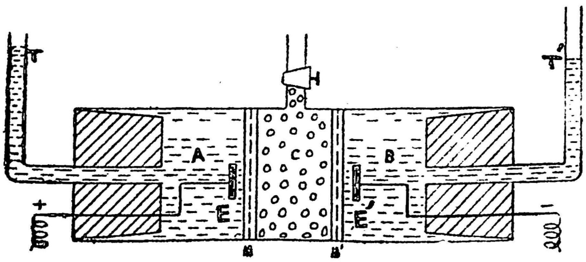
மின் இரட்டைப்பரளம் உருவாதல்.

(absorption) எனப்படும். இதனால், கூழ்மத் துகள்கள் மின்னேற்றம் அடைகின்றன. இப்படித் துகள்களின் பரப்பில் கவரப்பட்ட அயனிகள் அவைகளுக்கு எதிர் மின்சுமையுடைய அயனிகளைக் கவரும். இதனால், ஒரு மின் இரட்டைப்பாளம் (electrical double layer) தோன்றும். இது படம் 7·9-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.

இது ஒரு நேர் மின்சுமை உடைய கூழ்மத் துகளுக்கானது. மின்புலத்தில் கூழ்மத்துகளும், துகளின் பரப்புக்கும் புள்ளிக்கோடுகளுக்கும் இடையிலுள்ள அயனிகளின் படிவும் எதிர்மின்வாய் நோக்கி நகரும். ஒரு எதிர் மின்சுமை உடைய கூழ்மத்துகளுக்கு மின்சுமைகள் படம் 7·9-ல் காட்டியதற்கு நேர்மாறாக இருக்கும்.

மின்முனைக் கவர்ச்சி மிகவும் பயன் உள்ளது. இப்பண்பு தொழிலகங்களில் வெளியேறும் புகையிலிருந்து கரித்துகள்களை நீக்கவும், சாக்கடை நீரில் இருந்து தொங்கும் மாசுகளையும், அழுக்குத் துகள்களையும் நீக்கவும், ரப்பரை உலோகப் பரப்புகளில் படியச் செய்யவும் பயன்படுகிறது.

(6) மின் சவ்வூடு பரவல் (Electro-osmosis) மின்சுமை உடைய கூழ்மத் துகள்துகள் மின்புலத்தின் விளைவால் மின்வாய்களை நோக்கி நகர்தல் மின்முனைக் கவர்ச்சி ஆகும். இப்படிக் கூழ்மத் துகள்கள் நகர்தல் தகுந்த முறைகளால் தடுக்கப்படுமாயின் பிரிகை ஊடகம் துகள்கள் நகர வேண்டிய திசைக்கு எதிர்திசையில் நகரும். இந்த நிகழ்ச்சி 'மின் வழிவூடுபரவல்' எனப்படும். இதனைப் பின்வரும் ஆய்வு சித்தரிக்கிறது.



படம் 7·10.
மின் சவ்வூடு பரவல்.

M, *M'* என்ற சல்வுகளால் குழப்பட்ட *C* என்ற அறை (படம் 7·10) முழுவதும் ஒரு கூழ்மக் கரைசலால் நிரப்பப்படு

கிறது. இதன் இருமருங்கிலும் இருக்கும் A, B என்ற அறைகள் நீரால் நிரப்பப்படுகின்றன. அடுத்து E', E என்ற மின்வாய்த் தண்டுகளை மின்கலத்துடன் இணைத்து மின்புலம் தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. இதனால், கூழ்மத் துகள்கள் நகர வேண்டும். இந்த நகர்ச்சி சவ்வுகளால் தடுக்கப்படுகிறது.

மாறாக நீர் (பிரிகை ஊடகம்) துகள்கள் நகர வேண்டிய திசைக்கு எதிர் திசையில் நகர்கிறது. இதன் காரணமாகப் பக்க அறைகளுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள T, T' என்ற குழாய்களில் ஒன்றில் நீர்மட்டம் குறைகிறது. மற்றொன்றில் நீர்மட்டம் உயர்கிறது.

கூழ்மத் துகள் நேர் மின்சுமை உடையனவாயின் அவை எதிர்மின்வாய் நோக்கி நகர்தலுக்கு மாறாக நீர் நேர்மின்வாய் நோக்கி நகரும். இதனால், நீர்மட்டம் T-ல் குறைந்து T'-ல் உயரும். கூழ்மத் துகள்கள் எதிர் மின்சுமை உடையானவாயின் நீர் ஓட்டம் A-யிலிருந்து B-நோக்கி நிகழும்.

மின் சவ்வூடு பரவல் நிகழ்ச்சி களிமண்ணிலிருந்து ஈரத்தைப் போக்கவும், வண்ணப் பசைகளை (dye pastes) உலர்த்தவும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(9) திரிதல் (Coagulation): கூழ்மக்கரைசலுடன் சிறிதளவு மின்பகுளியைச் சேர்ப்பின் பிரிகை நிலைப்பொருள் (dispersed phase) பிரிந்து. முடிவில் வீழ்படிவாகக் கீழே படியும். இந்த நிகழ்ச்சி திரிதல் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டு : சாதாரண உப்பு இடப்பட்ட பால் திரிதல். இதில் சாதாரண உப்பு ($NaCl$) ஒரு மின்பகுளி, பால் ஒரு கூழ்மக் கரைசல்.

திரிதல் கூழ்மத் துகள்களின் மின்சுமையை மாறுன சுமை (opposite charge) உடைய அயனிகள் (மின்பகுளியின் அயனிகள்) நடுநிலையாக்கலால் ஏற்படுகிறது. இப்படி, நேர் மின்சுமை உடைய கூழ்மங்கள் எதிர் மின்சுமையுடைய அயனிகளால் வீழ்படிவாக மாற்றப்படுகின்றன. இதுபோல் எதிர் மின்சுமை உடைய கூழ்மங்கள் நேர் மின்சுமை உடைய அயனிகளால் வீழ்படிவாக மாற்றப்படுகின்றன.

(10) காப்பு (Protection): மின்பகுளியால் திரியும் ஒரு கரைப்பான் விலக்கும் கூழ்மத்துடன் (lyophobic colloid) ஒரு கரைப்பான் கவர் கூழ்மத்தைச் (lyophilic colloid) சேர்ப்பின்

அது முன்னதைத் திரியாமல் காக்கும். இந்த நிகழ்ச்சி காப்பு (protection) எனப்படும். திரிதலைத் தடுக்க இப்படிச் சேர்க்கப் படும் கூழ்மம் காப்புக் கூழ்மம் (protective colloid) எனப்படும். காப்புக் கூழ்மத்திற்கு எடுத்துக்காட்டு : ஜெலாட்டின், ஆல்பு மின் (albumin) போன்றன.

வெவ்வேறு காப்புக் கூழ்மங்கள் வெவ்வேறு காப்புத் திறன் (protective power) உடையன.

ஒரு காப்புக் கூழ்மத்தின் காப்புத் திறன் கூழ்காப்புத் திறன் எண் (gold number) என்ற அலகால் குறிக்கப்படுகிறது. இது கீழ்க்காணும்படி வரையறுக்கப்படுகிறது.

' 1 மில்லி லிட்டர் 10% சோடியம் குளோரைடு கரைசலை 10 மில்லி லிட்டர் தங்கக் கரைசாலுடன் (gold sol) சேர்ப்பதால் நிகழக்கூடிய திரிதலைத் தடுக்க எத்தனை மில்லி கிராம் காப்புக் கூழ்மம் தேவையோ அந்த எண்ணிக்கை அந்தக் காப்புக் கூழ்மத்தின் ' கூழ்காப்புத் திறன் எண் ' ஆகும்.

ஒரு காப்புக் கூழ்மத்தின் கூழ்காப்புத் திறன் எண் குறைவாயின் அதன் காப்புத் திறன் மிகுதியாகும். எடுத்துக்காட்டு : ஜெலாட்டின், ஆல்புமின். இவற்றின் கூழ்காப்புத் திறன் எண் குறைவு.

ஜெலாட்டின்	0·0005—0·01
ஆல்புமின்	0·15—0·25

எனவே, இவை திறன் மிக்க காப்புக் கூழ்மங்கள் ஆகும்.

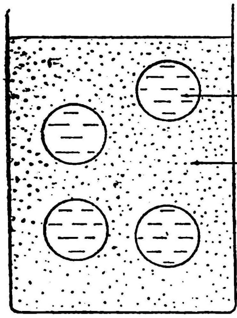
7·7. பால்மங்கள் (Emulsions)

ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத நீர்மங்கள் இரண்டில் ஒன்று மற்றொன்றில் துளிகளாகச் (droplets) சிதறி இருப்பது பால்மம் எனப்படும். சாதாரணமாக இந்த இரண்டு நீர்மங்களில் ஒன்று நீராகவும், மற்றொன்று எண்ணெயாகவும் இருக்கும். எனவே, பொதுவாக இரண்டு வகைப் பால்மங்கள் இயலும்.

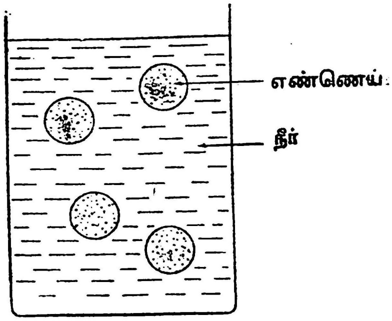
(1) நீரில்-எண்ணெய்ப் பால்மங்கள் (Oil-in-water Emulsions): இவைகளில் நீர்ப்பிரிகை ஊடகம், எண்ணெய்ப் பிரிகை நிலைப்பொருள். எடுத்துக்காட்டு : பால் (நீரில் கொழுப்பு), மீன் எண்ணெய் (cod liver oil) ஆகியன.

(2) எண்ணெயில்-நீர்ப் பால்மங்கள் (Water-in-oil Emulsions) இவைகளில் எண்ணெய்ப் பிரிகை ஊடகம், நீர்ப்பிரிகை நிலைப்பொருள். எடுத்துக்காட்டு : வெண்ணெய் (butter), கிரீம் (cream) போன்றன.

நீரில்-எண்ணெய்ப் பால்மத்துடன் நீர் உடனே கலக்கும். இது போல் எண்ணெயில்-நீர்ப் பால்மத்துடன் எண்ணெய் உடனே



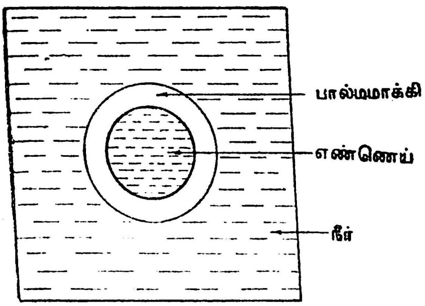
படம் 7·11(a)
எண்ணெயில்—நீர்ப் பால்மம்.



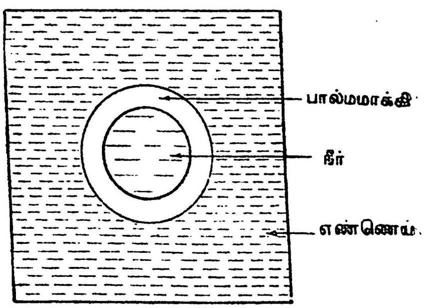
படம் 7·11(b)
நீரில்—எண்ணெய்ப் பால்மம்.

கலக்கும். இந்த உண்மையைப் பயன்படுத்தி இருவகை பால்மங்களைப் பிரித்தறியலாம்.

பால்மங்கள் பொதுவாக நிலைத்தன்மை இல்லாதவை. எனவே, இவைகளுக்கு நிலைத்தன்மையை ஏற்ற மூன்றுவது பொருள் ஒன்று சிறிது சேர்க்கப்படும். இது பால்மம் ஆக்கி (emulsifier) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டு: சோப் அல்லது ஜெலாட்டின். பால்மம் ஆக்கி பால்மத்திலுள்ள துளிகளைச் (droplets) சுற்றி ஒரு படலத்தை உண்டாக்குகிறது. இப்படலம் துளிகள் ஒன்று சேர்தலைத் தடுக்கிறது. இதனைப் படங்கள் 7·12, 7·13 ஆகியவற்றில் காணலாம்.



படம் 7·12 (a)
பால்மமாக்கியால் எண்ணெயில்—நீர்ப் பால்மத்தை நிலைப்படுத்தல்.



படம் 7·12(b)
பால்மமாக்கியால் நீரில்-எண்ணெய்ப் பால்மத்தை நிலைப்படுத்தல்.

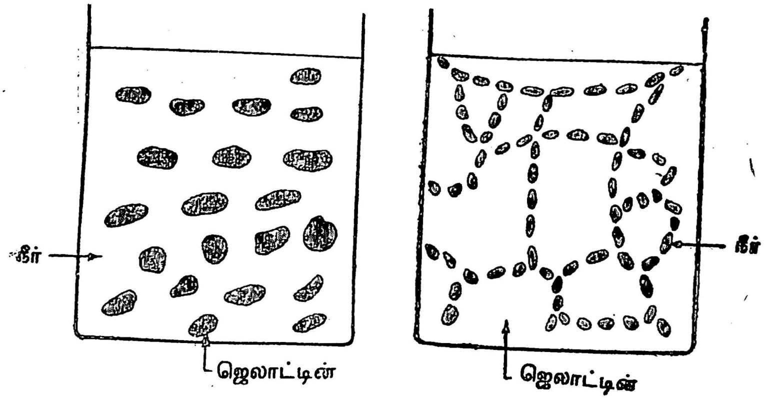
பால்மங்கள் தயாரிக்கப் பயன்படும் இயந்திரம் ஒருபடித் தாக்கி(homogenizer)எனப்படும். இதில் எண்ணெய், நீர், பால்மம் ஆக்கி ஆகிய மூன்றும் அதிக அழுத்தத்துடன் ஒரு தந்துகிக் குழாய் வழியாகச் செலுத்தப்பட்டு, ஒரு கடினப் பரப்பின் மீது மோதும்படி செய்யப்படும். இதனால், பிரிகை நிலைப்பொருளின் துளிகள் சிதைந்து சிறிதாகி இணையாநிலை எய்தும்; நிலைத்த பால்மம் கிடைக்கும்.

நம் அன்றாட வாழ்க்கையில் பால்மங்கள் சிறப்பான இடம் வகிக்கின்றன. பெரும்பான்மையான மருந்துகள், எளிதில் செறிக்கும் உணவுப்பொருள்கள் பல வாசனைப் பொருள்கள், சில வண்ணங்கள், வார்னிஷ்கள் போன்றவை பால்மங்கள் ஆகும்.

7·8. களிகள் (Gels)

ஒரு திண்மத்தில் ஒரு நீர்மம் சிதறிக் கிடைக்கும் கூழ்மம் களி (gel) எனப்படும், எனவே, களிகளில் பிரிகை ஊடகம் திண்மம், பிரிகை நிலைப்பொருள் நீர்மம் ஆகும், எடுத்துக்காட்டு : தயிர், சோப்புகள், சில உணவுப் பொருள்கள் முதலியன.

சூடான 5% ஜெலாட்டின் கரைசலைக் குளிரச் செய்தால் களியாக மாறுகிறது. இந்த மாற்றம் நிகழ்கையில் ஜெலாட்டின் மூலக்கூறுகள் நெருங்கி இணைந்து பெரும் தொகுப்புகள்



படம் 7·13.
களிகள் உருவாதல்.

ஆகின்றன. இத்தொகுப்புகள் இறுதியில் ஒன்றுடன் ஒன்று பின்னி தேன்கூடு போன்ற அமைப்பைத் தருகின்றன. இதில் உள்ள இடைவெளிகளில் நீர் உள்ளடங்கி இருக்கிறது. இதனைப் படம் 7·13 காட்டுகிறது.

ஒரு களியை அப்படியே வைத்து இருப்பின் அது சுருங்கி தன்னுள் உள்ள நீர்மத்தை இழக்கும். இந்த நிகழ்ச்சி அழுதல் (weeping) எனப்படும். இதற்கு மாறாக, களிகள் ஏராளமான நீர்மத்தை உறிஞ்சும் இயல்பும் உடையன. இப்படி உறிஞ்சலால் இவை பெரிதாகும். இந்த நிகழ்ச்சி வீக்கம் (swelling) எனப்படும்.

7·9. டோனன் சவ்வுச் சமநிலை (Donnan Membrane Equilibrium)

கூழ்மத் துகள்கள் பருமனில் சற்றுப் பெரியவை. எனவே, இவைகள் பார்ச்மெண்ட் தாள் (parchment paper) போன்ற சவ்வுகள் வழியாக ஊடுருவிப் பரவுவதில்லை. ஆனால், மின்பகுளிகளின் (electrolytes) அயனிகள் சிறியன ; இப்படிப்பட்ட சவ்வுகள் வழியாக ஊடுருவிப் பரவும் திறன் உடையன. எடுத்துக் காட்டாக ஒரு சவ்வால் பிரிக்கப்பட்டு இருக்கும் சோடியம் குளோரைடு கரைசலையும், காங்கோ சிவப்பு (Congo red) கரைசலையும் கருத்தில் கொள்வோம்.

(1) சோடியம் குளோரைடு : இது ஒரு மின்பகுளி. இது கரைசலில் முழுவதும் அயனிகளாகப் பிரிகையுற்றுச் சோடியம் அயனிகளாகவும் (Na^+), குளோரைடு அயனிகளாகவும் (Cl^-) நிலவுகிறது.

(2) காங்கோ சிவப்பு : இது ஒரு கூழ்ம மின்பகுளி (colloidal electrolyte). இது ஒரு கரிம அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு. எனவே, இது பொதுவாக NaR என்று குறிக்கப்படும். இதில் R^- என்பது அமில அணுக்கோவை (acid radical) ஆகும். இது கரைசலில் முழுவதும் அயனிகளாகவும் (Na^+) அமில அயனிகளாகவும் (R^-) நிலவுகிறது.

இரண்டு கரைசல்களிலும் உள்ள அனைத்து அயனிகளும் காங்கோ சிவப்பின் எதிர் அயனியைத் (anion) தவிர்த்துச் சவ்வின் வழியாக ஊடுருவிப் பரவக் கூடியன.

இவை ஊடுருவிப் பரவின் இருமருங்கிலும் உள்ள அயனிகளுக்கு இடையில் ஒரு சமநிலை தோன்றும். இப்படிச் சவ்வின் வழியாக ஊடுருவிப் பரவாத பெரிய அயனியும் (R^-) ஊடுருவிப் பரவும் ஓர் உப்பின் அயனிகளும் ஒரு சவ்வினால் பிரிக்கப்பட்டு இருக்கையில் தோன்றும் சமநிலை 'டோனன் சவ்வுச் சமநிலை' எனப்படும்.

அறை A-ல் இருக்கும் சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் துவக்கச் செறிவு *a* என்க. இதுபோல் அறை B-யில் இருக்கும் காங்கோ சிவப்புக் கரைசலின் துவக்கச் செறிவு *b* என்க. கணக்கீட்டை எளிதாக்க வேண்டி இரு அறைகளிலும் உள்ள கரைசல்களின் பருமன் சமன் என்றும் கொள்க.

Na^+	Cl^-	Na^+	R^-
(a)	(a)	(b)	(b)
A		B	

துவக்கத்தில் இரு பக்கத்தின் செறிவுகளுக்கும் இடையில் வேறுபாடு இருப்பதால் சமநிலை எய்தப்படும் வரை அயனிகள் ஊடுருவிப் பரவுகின்றன. சமநிலை எய்தியபின் சவ்வின் இரு மருங்கிலும் உள்ள கரைசல்கள் நடுநிலைப் பண்பு (neutral) உடையனவாக இருக்க வேண்டும். அதாவது, சம அளவுள்ள சோடியம் அயனிகளும் (Na^+) குளோரைடு அயனிகளும் (Cl^-) ஓர் அறையிலிருந்து மற்றோர் அறைக்குச் செல்ல வேண்டும். சமநிலை எய்த *x* கிராம் சமான எடையுள்ள (*x* gm. equivalent) Na^+, Cl^- அயனிகள் Aயிலிருந்து B-க்குச் சென்றதாகக் கொள்க. இப்பொழுது (சமநிலையில்) இரு மருங்கிலும் உள்ள அயனிகளின் செறிவு கீழ்க்காண்பதாகும்.

Na^+	Cl^-	Na^+	R^-	Cl^-
$(a-x)$	$(a-x)$	$(b+x)$	(b)	(x)
A		B		

சவ்வின் இருபுறமும் உள்ள சோடியம் அயனிகளும் (Na^+) குளோரைடு அயனிகளும் (Cl^-) சமநிலையில் இருப்பதால் செறிவுகளின் பெருக்கற்பலன் இருபுறமும் சமமாக இருக்க வேண்டும். அதாவது,

$$(a+x)\quad(a-x) = (b+x)x$$

இதனை விரித்து எழுதின்,

$$a^2 - 2ax + x^2 = bx + x^2$$

அல்லது

$$a^2 - 2ax = bx$$

அல்லது

$$a^2 = x(b + 2a)$$

எனவே.

$$\frac{x}{a^2} = \frac{1}{(b + 2a)}$$

இருபுறத்தையும் a-ஆல் பெருக்கின் கிடைப்பது,

$$\frac{x}{a} = \frac{a}{(b + 2a)}$$

இதில் $\frac{x}{a}$ என்பது சவ்வின் வழியாக ஊடுருவிய சோடியம்-குளோரைடின் பின்னமாகும். இதன் மதிப்பு b-ன் மதிப்பைப் பொறுத்தது. அதாவது, b-ன் மதிப்பு அதிகமாயின் $\frac{x}{a}$-ன் மதிப்புக் குறையும், b-ன் மதிப்புக் குறைவாயின் $\frac{x}{a}$-யின் மதிப்பு அதிகமாகும். இதிலிருந்து கூழ்ம மின்பகுளியின் செறிவு (b) குறைவாயின் அதிக அளவு மின்பகுளி ஊடுருவிப் பரவும் என்பது தெளிவாகிறது.

டோனன் சவ்வுச் சமநிலை உயிரியல் ஆய்வுகளிலும், புரோட்டின்கள் (proteins). கரைப்பான் கவர் கூழ்மங்கள் (lyophibic colloids)பற்றிய ஆய்வுகளிலும் பெரிதும் பயன் படுகின்றது. எடுத்துக்காட்டு : களிகளில் ஏற்படும் வீக்கம் (swelling). இது டோனன் சவ்வுச் சமநிலையைக் கொண்டு ஓரளவு கீழ்க்காணும்படி விளக்கப்படுகிறது.

களி ஒரு கூழ்ம மின்பகுளி. எனவே, இது நீரில் இருக்கையில் சவ்வாகச் செயல் புரிந்து ஒரு டோனன் சவ்வுச் சமநிலையைத் தோற்றுவிக்கிறது. இதனால், களிக்குள் உள்ள மொத்த அயனிச் செறிவு சுற்றியுள்ள நீர்மத்தில் உள்ள அயனிச் செறிவைவிட அதிகம். எனவே, நீர் சவ்வூடு பரவலால் களியினுள் புகுகிறது; களி வீக்கம் அடைகிறது.

வினாக்கள்

1. கீழ்க்கண்டவைபற்றிய விளக்கக் குறிப்புகள் வரைக.
   (அ) பிரௌனியன் இயக்கம்
   (ஆ) திரிதல்
   (இ) பால்மமாக்கல்

[செ. ப., ஏப்ரல் '60]

2. கீழ்க்காண்பவைபற்றிய விளக்கக் குறிப்புகள் வரைக.
   (அ) நீர் கவர் கூழ்மங்கள்
   (ஆ) நீர் விலக்கும் கூழ்மங்கள்
   (இ) கூழ்காப்புத் திறன் எண்

[செ. ப., செப்டம்பர் '60]

3. கீழ்க்காண்பவைகள் எப்படி தயாரிக்கப்படுகின்றன ?
   (அ) தங்கக் கூழ்மம்
   (ஆ) கூழ்ம ஆர்சீனியஸ் சல்ஃபைடு
   (இ) கூழ்ம ஜெலாட்டின்

   முக்கியமான பண்புகளை விவரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '61]

4. பொருத்தமான எடுத்துக்காட்டுகள் கொண்டு கரைப்பான் கவர் கூழ்மங்கள், கரைப்பான் விலக்கும் கூழ்மங்களை விவரிக்க. கூழ்மங்களின் ஒளியியல் பண்புகளை விவரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '62]

5. கூழ்மங்கள் தயாரிப்பதற்கான முறைகளை விவரிக்க. பண்புகளைக் கூறுக. விடையினைப் பொருத்தமான எடுத்துக் காட்டுகளுடன் சித்தரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '63]

6. கூழ்ம அமைப்புகளின் பண்புகள்பற்றிச் சுருக்கி வரைக.

[செ. ப., ஏப்ரல் '65]

7. தங்கக் கூழ்மம் தயாரிக்கும் முறையினை விவரிக்க. இந்தக் கூழ்மத்தைப் பயன்படுத்தி கூழ்ம அமைப்புகளின் ஏவை யாவது இரண்டு பண்புகளை விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '66]

8. கீழ்க்காண்பவைகளை விவரிக்க.

(அ) கூழ்ம அமைப்பு

(ஆ) கூழ்மப் பிரிப்பு (dialysis)

[செ. ப., ஏப்ரல் '67]

9. கூழ்மங்களின் மின்னியல் பண்புகள்பற்றி வரைக.

[செ. ப., செப்டம்பர் '67]

10. கூழ்ம நிலைபற்றிச் சுருக்கமாக விவரிக்க.

[செ. ப., ஏப்ரல் '68]

11. ஒரு கூழ்மக் கரைசலைத் தயாரிக்கும், தூய்மைப்படுத்தும் முறைபற்றிச் சுருக்கி விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '68]

12. கரைப்பான் கவர் கூழ்மங்கள், கரைப்பான் விலக்கும் கூழ்மங்கள்பற்றிச் சுருக்கமாக விவரிக்க.

[செ. ப., செப்டம்பர் '69]

8. வினை வேக மாற்றம்

(Catalysis)

8·1. வினை வேக மாற்றம் (Catalysis)

இயல்பு நிலைகளில் பல வேதியியல் வினைகள் மிகவும் மெதுவாக நிகழ்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக பொட்டாசியம் குளோரேட் (potassium chlorate) வெப்பத்தால் சிதைந்து ஆக்ஸிஜனை வெளியிடும் வினை.

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \uparrow$$

இந்த வினை மிகவும் மெதுவாக நிகழ்கிறது. ஆனால், பொட்டாசியம் குளோரேட்டுடன் சிறிதளவு மாங்கனீஸ்-டை-ஆக்ஸைடு (manganese dioxide) சேர்த்துச் சூடாக்கின் வினையின் வேகம் மிகுகிறது. அதாவது, பொட்டாசியம் குளோரேட் சிதைதல் விரைந்து நிகழ்கிறது. சேர்க்கப்பட்ட மாங்கனீஸ்-டை-ஆக்ஸைடு வினையின் முடிவில் மீண்டும் கிடைக்கிறது. இப்படி ஒரு பொருளால் நிகழும் வினையின் வேகம் மாறுதல் வினை வேக மாற்றம் (catalysis) எனப்படும். எனவே, 'ஒரு வேதியியல் வினையின் வேகம் வினையின் முடிவிலும் மாருது இருக்கும் ஒரு பொருளால் மாறுதல் வினை வேக மாற்றம்' ஆகும்.

8·2. வினை வேக மாற்றி (Catalysts)

மாங்கனீஸ்-டை-ஆக்ஸைடு பொட்டாசியம் குளோரேட் சிதைதலின் வேகத்தை மிகுதிப்படுத்துகிறது. ஆனால், அது எவ்வித நிரந்தர மாற்றமும் அடைவதில்லை ; வினையின் முடிவில் மீண்டும் கிடைக்கிறது. எனவே, இது வினைவேக மாற்றி (catalyst) எனப்படும். எனவே, 'வேதிப் பண்பிலும், பொருண்மையிலும் சிறிதும் மாற்றம் அடையாமல் வினையின் முடிவில் மீண்டும் கிடைக்கும் வேதி வினையின் வேகத்தை மாற்றும் பொருள் வினை வேக மாற்றி ' ஆகும்.

8·3. வினை வேக மாற்றிகளின் வகைகள் (Types of Catalysts)

வினை வேக மாற்றிகள் அவைகளின் செயல் திறனை அடிப்படையாகக் கொண்டு இரு வகைகளாகப் பிரிக்கப்படும். அவை,

(அ) நேர் வினை வேக மாற்றிகள்

(ஆ) எதிர் வினை வேக மாற்றிகள்.

(அ) நேர் வினை வேக மாற்றிகள் (Positive Catalysts): வினை வேக மாற்றிகளில் பல வினைகளின் வேகத்தை மிகுக்கும். இந்த வகை வினை வேக மாற்றிகள் நேர் வினை வேக மாற்றிகள் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக அம்மோனியா தயாரிக்கும் முறையில் நிகழும் கீழ்க்காணும் வினையில் இரும்பு, வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படுதலைக் குறிக்கலாம்.

$$N_2 + 3H_2 + (Fe) \xrightarrow{453^\circ C} 2NH_3 + Fe$$

இந்த வினையின் வேகத்தை இரும்பு மிகுக்கிறது. எனவே, இரும்பு ஒரு நேர் வினை வேக மாற்றி ஆகும்.

இதுபோல் சில நேர் வினை வேக மாற்றிகளும் அவைகள் செயல்படும் வினைகளும் கீழே தரப்பட்டுள்ளன. இவைகளில் அடைப்புக் குறிக்குள் உள்ள பொருள் நேர் வினை வேக மாற்றி ஆகும்.

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + (NO) \longrightarrow SO_3 + NO$$

$$H_2 + Cl_2 + (H_2O) \longrightarrow 2HCl + H_2O$$

$$2SO_2 + O_2 + (Pt) \longrightarrow 2SO_3 + Pt$$

(ஆ) எதிர் வினை வேக மாற்றிகள் (Negative Catalysts): சில பொருள்கள் வினைபடு பொருள்களுடன் சேர்க்கப்படின் நிகழக்கூடிய வினையின் வேகத்தைக் குறைக்கின்றன. இந்த வகைப் பொருள்கள் ‘ எதிர் வினைவேக மாற்றிகள் ’ எனப்படும். இந்த வகை வினை வேக மாற்றிகளுக்கு எடுத்துக்காட்டாக கீழ்க்காண்பவைகளைக் குறிப்பிடலாம்.

(*i*) இயந்திரப் பகுதிகள் துருப்பிடிக்கும் வினையைக் கிளிசிரால் (glycerol) குறைக்கிறது.

(*ii*) ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு சிதைதலைச் சிறிதளவு கந்தக அமிலம் குறைக்கிறது.

(*iii*) குளோரோஃபாரம் ஆக்ஸிகரணம் அடைதலைச் சிறிதளவு ஆல்கஹால் குறைக்கிறது.

8·4. வினை வேக மாற்றத்தின் வகைகள் (Types of Catalysis)

வினை வேக மாற்றங்கள் பொதுவாக இரு வகைப்படும். இந்த வகையீடு வினையில் ஈடுபடும் வினைபடு பொருள்களின் புறநிலைகள் (physical states), வினை வேக மாற்றியின் புறநிலை ஆகியவற்றை அடிப்படையாகக் கொண்டது.

(அ) ஒருபடித்தான வினை வேக மாற்றம் (Homogeneous Catalysis) : சில வினைகளில் வினை வேக மாற்றியும், வினைபடு பொருள்களும் ஒரே நிலைமை(phase)யில் அமைந்திருக்கும். இந்த வினைகளில் ஏற்படும் வினை வேக மாற்றம் 'ஒருபடித்தான வினை வேக மாற்றம்' எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக கந்தக-டை-ஆக்ஸைடைக் கந்தக-டிரை-ஆக்ஸைடாக மாற்றும் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை (காரிய அறைமுறை). இதில் நைட்ரஜன் டை-ஆக்ஸைடு (nitrogen dioxide) வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது.

$$2SO_2\ (g) + O_2\ (g) + NO_2\ (g) \longrightarrow 2SO_3\ (g) + NO_2\ (g)$$

இந்த வினையில் வினைபடு பொருள்களும், வினை வேக மாற்றியும் வாயு நிலைமையில் உள்ளன. இந்த வினையில் வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படும் நைட்ரஜன்-டை-ஆக்ஸைடு நைட்ரிக் ஆக்ஸைடாகக் குறைப்பு அடைகிறது. இந்த நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு மீண்டும் காற்றில் உள்ள ஆக்ஸிஜனால் நைட்ரஜன்-டை-ஆக்ஸைடாக மாற்றப்படுகிறது. இம் முறையில் நிகழும் வினைகள் கீழ்க்காண்பனவாகும்.

முதல் படி	$NO_2 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$
இரண்டாம் படி	$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$
நிகர வினை	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$

இரண்டு படிகளில் நிகழும் இந்த வினையில் வினை வேக மாற்றி பங்கு பெறுவதும், இரண்டாவது படியில் அது மீண்டும் கிடைப்பதும் தெள்ளென விளங்கும்.

(ஆ) பலபடித்தான வினை வேக மாற்றம் (Heterogeneous Catalysis) : சில வினைகளில் வினை வேக மாற்றியும் வினைபடு பொருள்களும் வெவ்வேறு நிலைமைகளில் அமைந்திருக்கும். இந்த வினைகளில் ஏற்படும் வினை வேக மாற்றம் 'பலபடித்தான வினை வேக மாற்றம்' எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக கந்தக-டை-ஆக்ஸைடைக் கந்தக-டிரை-ஆக்ஸைடாக மாற்றும் (பரிச

முறை) முறையில் பிளாட்டினம் வினை வேக மாற்றியாகச் செயல் படுதலைக் குறிக்கலாம்.

$$2SO_2(g) + O_2(g) + (Pt)(s) \xrightarrow{450°C} 2SO_3(g) + (Pt)(s)$$

இந்த வினையில் வினைபடு பொருள்கள் வாயு நிலையில் உள்ளன. ஆனால், வினை வேக மாற்றி திண்ம நிலையில் உள்ளது.

8·5· வினை வேக மாற்றத்தின் சிறப்புக் கூறுகள் (Criteria of Catalysis)

அனைத்து வினை வேக மாற்றங்களிலும் சில குறிப்பிட்ட இயல்புகள் காணப்படுகின்றன. அவை,

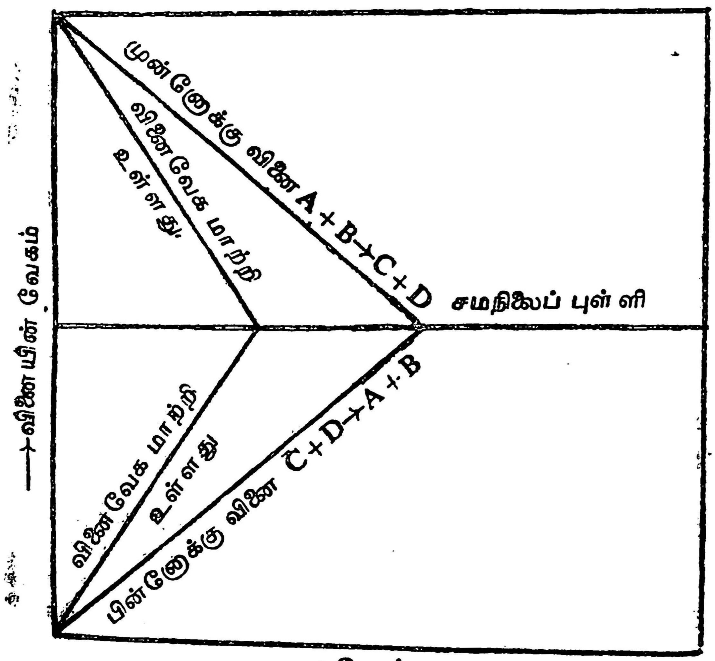
(1) வேதிப் பண்பில் மாறாமை : வினையின் வேகத்தை மிகுக்கும் வினை வேக மாற்றி வேதிப் பண்பில் சிறிதும் மாறுவதில்லை ; பொருண்மையில் சிறிதும் குறைவதில்லை ; பௌதிகப் பண்புகளில் மட்டும் சிறிது மாற்றம் அடைகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக அம்மோனியாவை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினை. இதில் பிளாட்டினம் வினை வேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. வினையின் முடிவில் கிடைக்கும் பிளாட்டினம் துவக்கத்தில் இடப்பட்ட பிளாட்டினத்தைவிட சற்றுக்கடினமாக உள்ளது.

(2) மீண்டும் தோன்றல் : வினை வேக மாற்றி வினையின் வேகத்தை மாற்றுகிறது. ஆனால், வினையில் ஈடுபட்டு வேறு பொருளாக மாறுவதில்லை. மாறாக, வினையின் முடிவில் மீண்டும் கிடைக்கிறது. எனவே, சிறிதளவுள்ள வினை வேக மாற்றியே பேரளவுள்ள பொருள்கள் ஈடுபடும் வினையின் வேகத்தை மாற்றப் போதுமானதாகும்.

(3) சம நிலை மீது விளைவு : சமநிலை எய்திய ஒரு மீள் வினையில் சிறிது வினை வேக மாற்றியைச் சேர்ப்பின் அது முன்னோக்கு வினை (forward reaction) ; பின்னோக்கு வினை (reverse reaction) ஆகிய இரண்டையும் சமமாகப் பாதிக்கிறது. எனவே, சமநிலை மாறிலியின் (equilibrium constant) மதிப்பு மாறுவதில்லை. மாறாக, சமநிலை எய்துவதற்கு ஆகும் நேரம் மட்டும் மாறுகிறது. இதனைப் பின்வரும் படம் சித்தரிக்கிறது. இதில் வினை வேக மாற்றி இல்லாத வினையில் சமநிலை எய்துவதற்கு ஆகும் நேரமும், வினைவேக மாற்றி செயல்படும் அதே

வினையில் சமநிலை எய்துவதற்கு ஆகும் நேரமும் குறிக்கப் பட்டுள்ளன.



படம் 8·1.

(4) **வினையைத் துவக்க இயலாமை :** வினை வேக மாற்றி துவங்கி நிகழும் ஒரு வினையின் வேகத்தை மாற்றும் திறன் உடையது. ஆனல், ஒரு வினையைத் துவங்கச் செய்யும் திறன் இல்லாதது.

சில வினைகள் வினை வேக மாற்றி இல்லாவிட்டால் நிகழாதது போல் தோன்றும். எடுத்துக்காட்டு : கீழ்க்கண்ட வினை.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

இது நீரின் ஆவி (வினை வேக மாற்றி) இல்லாதபோது நிகழாதது போல் தோன்றும். ஆனல், இது உண்மையில் துவங்கி கண்டறிய முடியாத மிகக் குறைந்த வேகத்தில் நிகழும். இதனுடன் நீரின் ஆவி சிறிது சேர்ந்ததும் வேகம் புலனுகும் அளவுக்கு மிகுந்து தோன்றும்.

8·6. தூண்டிகளும், நஞ்சுகளும் (Promoters and Poisons)

சில பொருள்கள் வினையின் வேகத்தை மாற்றும் திறன் இல்லாதன. ஆனால், அவைகள் வினைகளில் வினைவேகமாற்றிகளாகப் பயன்படும் பொருள்களின் செயல்திறனை மாற்றும் திறன் உடையன. இப்பொருள்களில் சில வினை வேக மாற்றிகளின் திறனை மிகுக்கும்; சில திறனைக் குறைக்கும். இவைகளில் முன்னவை தூண்டிகள் (promoters) எனப்படும்; பின்னவை நஞ்சுகள் (poisons) எனப்படும்.

ஹேபர் முறையில் அம்மோனியா தயாரித்தலில் இரும்பு வினை வேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதனுடன் சிறிதளவு மாலிப்டினம் (molybdenum) சேர்ப்பின் இரும்பின் செயல்திறன் மிகுகிறது. எனவே, மாலிப்டினம் இம்முறையில் ஒரு தூண்டியாகச் செயல்படுகிறது.

அம்மோனியா தயாரிக்கப் பயன்படும் மூலப் பொருள்களில் (நைட்ரஜன். ஹைட்ரஜன் வாயுக்கள்) சிறிதளவு கார்பன் மோனாக்ஸைடு (carbon monoxide) இருப்பின் இரும்பின் செயல் திறன் குறைகிறது. இம்முறையில் கார்பன் மோனாக்ஸைடு ஒரு நஞ்சாகச் செயல்படுகிறது.

8·7. வினை வேக மாற்றிகளாக என்ஸைம்கள் (Enzymes as Catalysts)

உணவு செறித்தல் போன்ற பல உயிர் இயக்க வினைகளில் என்ஸைம்கள் வினை வேக மாற்றிகளாகச் செயல் புரிகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக உமிழ் நீரில் உள்ள டயலின் (ptyalin), இரப்பை நீரில் உள்ள பெப்சின் (pepsin) இரண்டும் உணவில் உள்ள ஸ்டார்ச், புரோட்டின் ஆகியவைகளின் பெரும் மூலக் கூறுகள் உடலில் உள்ள செல்கள் ஏற்றுக் கொள்ளும் அளவுக்குச் சிறிதாகச் சிதைதலை மிகுக்கின்றன. இப்படி, என்ஸைம்களால் வேகம் மாற்றப்படும் முறைகள் 'என்ஸைம் வினை வேக மாற்றம்' (enzyme catalysis) எனப்படும். இவ்வகைக்கு வேறு சில எடுத்துக்காட்டுகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

(அ) தயிரில் உள்ள லாக்டிக் பேசிலி (lactic bacilli) பால் நொதித்தலில் (fermentation) வினை வேக மாற்றியாகச் செயல் படுகிறது.

(ஆ) சர்க்கரை நொதித்தலில் உள்ள சைமேஸ் (zymase), குளுகோஸ் ஆல்கஹாலாக மாறும் வினையில் வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது.

(இ) டயஸ்டேஸ் (diastase) ஸ்டார்ச்சை மால்டோசாக (maltose) மாற்றும் வினையில் வினை வேக மாற்றியாகச் செயல் படுகிறது.

8·8. தொழிலகப் பயன்கள் (Industrial Applications)

வினை வேக மாற்றிகள் தொழிற்சாலைகளில் பெரிதும் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. தொழிற்சாலைகளில் வினை வேக மாற்றி களும் அவைகளைப் பயன்படுத்தும் முறைகளும் கீழே அட்டவணைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

எண்	முறைகள்	வினைவேக மாற்றிகள்
1	அம்மோனியா தயாரிக்கும் ஹேபர் முறை	இரும்பு (Mo தூண்டி)
2	ஆல்கஹாலை ஆல்டிஹைடாக மாற்றும் ஹைடிரஜன் நீக்கம்	தாமிரம்
3	கந்தக அமிலம் தயாரிக்கும் பரிச முறை	பிளாட்டினம்
4	ஹைடிரஜன் தயாரிக்கும் போஸ்ச் முறை	$Fe_2O_3+Cr_2O_3$
5	நைட்ரிக் அமிலம் தயாரிக்கும் ஆஸ்வால்ட் முறை	பிளாட்டினம் கம்பி வலை
6	வனஸ்பதி தயாரிக்கும் முறை	நிக்கல்
7	நிலக்கரியிலிருந்து செயற்கைப் பெட்ரோல் தயாரிக்கும் முறை	இரும்பு ஆக்ஸலேட்

வினாக்கள்

1. வினை வேக மாற்றிகள், தொழிலகங்களில் அவைகளின் பயன்கள்பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

[செ.ப., ஏப்ரல் '60]

2. வினை வேக மாற்றம்பற்றிச் சிறு குறிப்பு வரைக.

[செ.ப., ஏப்ரல் '63 ; ஏப்ரல் '65]

3. குறிப்பு வரைக .

(அ) வினை வேக மாற்றிகளின் வகைகள்.

(ஆ) தூண்டிகள்.

(இ) நஞ்சுகள்.

(ஈ) என்ஸைம் வினை வேக மாற்றிகள்.

9. வெப்ப வேதியியல்

(Thermochemistry)

9·1. வெப்ப வேதியியல் (Thermochemistry)

சில வேதி வினைகளில் வெப்பம் உமிழ்ப்படுகிறது. சில வினைகளில் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இப்படி வினைகளில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றங்களைப்பற்றி விவரிப்பது வெப்ப வேதியியல் எனப்படும்.

வெப்ப வேதியியலில் பேசப்படும் விதிகள் அனைத்தும் ஒரு தத்துவத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளன. அந்தத் தத்துவம் 'ஆற்றல் அழியாமைத் தத்துவம்' எனப்படும். இதன் படி ஒரு பொருள் வேறொரு பொருளாக மாறும் வினையில் ஆற்றல் அழிவதில்லை. மாறாக ஆற்றலின் அளவு மாறுகிறது.

ஒரு தனிமம் அல்லது சேர்மம் தனிப் பொருளாக இருக்க வேண்டும் எனின், அது ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள உள் ளாற்றலைக் (internal energy) கொண்டிருக்க வேண்டும். இந்த ஆற்றல் வேதி ஆற்றல் (chemical energy) எனப்படும். மற்ற ஆற்றல்களை வேறு ஆற்றல்களாக மாற்ற முடிவதுபோல் இந்த வேதி ஆற்றலை வெப்ப ஆற்றல்களாக மாற்ற முடியும்; வெப்ப ஆற்றலை இந்த வேதி ஆற்றலாக மாற்ற முடியும். எடுத்துக் காட்டாக கீழ்க்காணும் பொது வினையைக் கருதுவோம்.

$$A + B \longrightarrow C + D$$

இதில் பங்கு பெறும் ஒவ்வொரு பொருளும் (A, B) ஒவ்வோர் உள்ளாற்றலைக் கொண்டுள்ளன. இதுபோல் வினையில் விளை பொருள்கள் ஒவ்வொன்றும் (C, D) ஒவ்வோர் உள்ளாற்றலைக் கொண்டுள்ளன.

எனவே. A, B, C, D ஆகிய பொருள்களின் உள்ளாற்றல்கள் முறையே a, b, c, d என்று கொண்டால் வினையில் கீழ்க்காணும் மூன்றில் ஏதாவது ஒன்று இயலும்.

(1) $(a + b) = (c + d)$

(2) $(a + b) > (c + d)$

(3) $(a + b) < (c + d)$

முதல் வகையில் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினைபொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலுக்குச் சமம். எனவே, வினையின் விளைவாக வெப்பம் உமிழப்படுவதோ அல்லது ஏற்கப்படுவதோ இல்லை. இரண்டாவது வகையில் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினைபொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலைவிட மிகுதி. எனவே, இரண்டுக்கும் உள்ள வேறுபாடு $(a + b) - (c + d)$-க்குச் சமமான வெப்ப ஆற்றல் வினையில் வெளிப்படும். மூன்றாவது வகையில் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினைபொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலைவிடக் குறைவு எனவே, இரண்டிற்கும் இடையேயுள்ள வேறுபாடு $(c + d) - (a + b)$-க்குச் சமமான வெப்ப ஆற்றல் வினையில் ஏற்கப்படும்.

9·2. வெப்பம் உமிழ் வினைகள் (Exothermic Reactions)

சில வினைகளில் பங்குபெறும் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினையின் முடிவில் கிடைக்கும் வினை பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலைவிட மிகுதியாக இருக்கும். இந்த அதிகப்படியான ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாக வெளியிடப் படும்.

எடுத்துக்காட்டாக கரி காற்றில் எரிந்து கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு தோன்றும் வினை.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

இந்த வினையில் பங்குபெறும் கார்பன், ஆக்ஸிஜன் ஆகிய இரண்டின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினைபொருள் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் உள்ளாற்றலைவிட மிகுதி. எனவே, இந்த அதிகப் படியான ஆற்றலுக்குச் சமமான வெப்பம் இந்த வினையில் வெளியாகும். இதனைக் குறிக்க மேற்கண்ட சமன்பாடு கீழ்க் கண்டபடி எழுதப்படும்.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94{,}450 \text{ கலோரிகள்}$$

இந்தச் சமன்பாடு 12 கிராம் கார்பன், 32 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன்

வினைபுரிதலால் 44கிராம் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு தோன்றுகிறது என்பதையும், 94.450 கலோரிகள் வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது என்பதையும் குறிக்கிறது. இந்தச் சமன்பாடு வெப்ப வேதியியல் சமன்பாடு எனப்படும். இந்த வினையில் வெப்பம் வெளியிடப் படுவதால் இது 'வெப்பம் உமிழ் வினை' எனப்படும். இந்த வினையில் தோன்றும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வெப்பம் உமிழ்ந்த சேர்மம் (exothermic compound) எனப்படும்.

9·3. வெப்பம் கொள் வினைகள் (Endothermic Reactions)

சில வினைகளில் பங்குபெறும் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினையின் முடிவில் கிடைக்கும் வினை பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலைவிடக் குறைவாக இருக்கும். இந்தக் குறையளவு ஆற்றல் நிகழ்கையில் வெப்ப ஆற்றலாக ஏற்கப்படும். எடுத்துக்காட்டாக கரி கந்தகத்துடன் சேர்ந்து கார்பன்-டை-சல்ஃபைடு (carbondisulphide) தோன்றும் வினை.

$$C + 2S \longrightarrow CS_2 - 28,000 \text{ கலோரிகள்}$$

இந்த வினையில் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இந்த வகையான வினைகள் 'வெப்பம் கொள் வினைகள்' எனப்படும். இந்த வகை வினைகள் நிகழவேண்டுமெனின் வினைபடு பொருள்கள் வெப்பப் படுத்தப்படவேண்டும். இந்த வகையான வினைகளில் கிடைக்கும் வினைபொருள்கள், வெப்பம் கொள் சேர்மங்கள் (endothermic compounds) எனப்படும்.

9·4. வழக்காறுகள் (Conventions)

வெப்ப வேதியியலில் ஆய்வின் முடிவுகளை விளக்குதலிலும் கணக்கீடுகள் செய்தலிலும் சில கற்பிதங்கள் அடிப்படையாகக் கொள்ளப்படுகின்றன. இந்தக் கற்பிதங்கள் வழக்கத்தில் வருவன. இவை கீழ்க்காண்பனவாகும்.

(1) ஒரு பொருள் தனிமம் (element) ஆயின் அதன் உள்ளாற்றல் சுன்னம் (zero) ஆகும். இந்த மதிப்புத் தனிமத்தின் இயல்பு, தனிமத்தின் அளவு ஆகியவற்றைப் பொறுத்ததன்று.

(2) ஒரு வேதி வினையில் ஏற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் ΔH என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படும். வினையில் வெப்பம் வெளியிடப்படின் இது $-\Delta H$ என்றும், வெப்பம் ஏற்கப் படின் இது $+\Delta H$ என்றும் குறிக்கப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94{,}450 \text{ கலோரிகள்.}$$

இந்த வினையில் வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது. எனவே,

$$\Delta H = -\ 94{,}450 \text{ கலோரிகள்}$$

இதுபோல் கார்பன்-டை-சல்ஃபைடு உண்டாகும் வினை :

$$C + 2S \longrightarrow CS_2 - 28{,}000 \text{ கலோரிகள்}$$

இந்த வினையில் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. எனவே,

$$\Delta H = +\ 28{,}000 \text{ கலோரிகள்.}$$

9·5. ஹெஸ்ஸின் விதி (Hess's Law)

1840-ஆம் ஆண்டு ஹெஸ் (Hess) என்பவர் நிகழ்த்திய ஆய்வுகளில் கிடைத்த முடிவுகளைத் தொகுத்து ஒரு விதியாக வெளியிட்டார். அந்த விதி 'மாரு வெப்பக் கூட்டல் விதி' (law of constant heat summation) எனப்படும். அந்த விதி கீழ்க் காண்பதாகும்.

'ஒரு வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் வினையின் துவக்க இறுதி நிலைகளைப் பொறுத்தது ; வினை நிகழும் வழியைப் (path) பொறுத்தது அன்று.'

எடுத்துக்காட்டாக A என்ற ஒரு பொருள் D என்ற மற்றொரு பொருளாக மாறும் வினையைக் கொள்க. இந்த வினை இரு முறை களில் நிகழலாம்.

(அ) A என்ற பொருள் நேரடியாக D என்ற பொருளாக மாறுதல்.

$$A \longrightarrow D$$

இந்த மாற்றத்தால் ஏற்படும் வினை வெப்பம் (heat of reaction) w கலோரிகள் என்க.

$$A \longrightarrow D\ ; \quad \Delta H = w \text{ கலோரிகள்}$$

(ஆ) A என்ற பொருள் B என்ற பொருளாக மாறிப் பின் C என்ற பொருளாக மாறிப் பின் D என்ற பொருளாக மாறுதல். இந்த வினை மூன்று படிகளில் நிகழ்கிறது. ஒவ்வொரு படியிலும் ஏற்படும் வினை வெப்பம் முறையே x, y, z கலோரிகள் என்க.

$$A \longrightarrow B; \quad \Delta H = -x \text{ கலோரிகள்}$$
$$B \longrightarrow C; \quad \Delta H = -y \text{ கலோரிகள்}$$
$$C \longrightarrow D; \quad \Delta H = -z \text{ கலோரிகள்}$$

ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி A என்ற பொருள் D என்ற பொருளாக மாறும் வினை நேரடியாக நிகழினும் அல்லது தொடர்ச்சியான தனித்தனி படிகளில் நிகழினும் ஏற்படும் வினை வெப்பம் ஒன்றாகவே இருக்கும். அதாவது,

$$w = x + y + z$$

இதனைக் கீழ்க்காணும் வெளிபாடு சித்தரிக்கிறது.

$$\overset{w}{\overrightarrow{A \xrightarrow[x]{} B \xrightarrow[y]{} C \xrightarrow[z]{} D}}$$

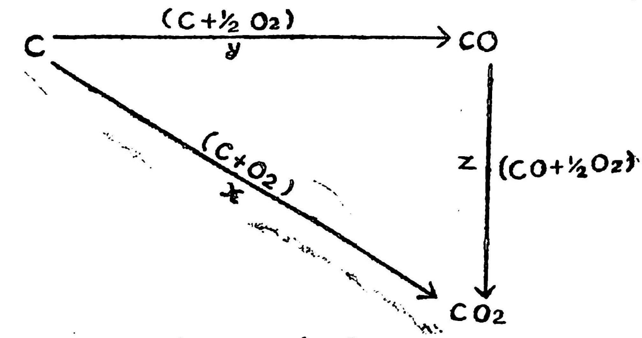
சான்றாக கரி எரிந்து கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு உண்டாகும் வினையைக் கருதுக. இந்த வினை நேரடியாக அல்லது சுற்றுவழியாக நிகழலாம்.

நேர் மாற்றம் :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2; \quad \Delta H = -x \text{ கலோரிகள்.}$$

சுற்று வழி மாற்றம் :

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO; \quad \Delta H = -y \text{ கலோரிகள்}$$
$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2; \quad \Delta H = -z \text{ கலோரிகள்}$$



படம் 9·1.

ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி $x = y + z$.

இதிலிருந்து ஒரு வினையின் வினைவெப்பம் வினையின் துவக்க, இறுதி முடிவுகளைப் பொறுத்ததே அன்றி வினை நிகழும் வழியைப் பொறுத்தது அன்று என்பது தெளிவாகிறது.

9·6. ஹெஸ் விதியின் பயன்கள் (Uses of Hess's Law)

வேதி வினைகளில் ஏற்படும் வினை வெப்பங்களை நேரடியாக அளத்தல் என்பது இயலாது. ஆனால், அவைகளை ஹெஸ் விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிட முடியும். எடுத்துக்காட்டாக, அம்மோனியா (ammonia), ஹைடிரஜன் குளோரைடு இரண்டும் கூடி நீர்த்த அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசல் உண்டாகும் வினை. இந்த வினை இரு படிகளில் நிகழ்கிறது. ஒவ்வொரு படிகளிலும் ஏற்படும் வினை வெப்பங்களில் இருந்து மேற்கண்ட வினையின் வினை வெப்பம் கீழ்க்காணும்படி கணக்கிடப் படுகிறது.

$$NH_2\,(g) + HCl\,(g) = NH_4Cl(s)\ ;\ \Delta H = -42{\cdot}1$$ கிலோ கலோரிகள்.

$$NH_4Cl\,(s) + aq = NH_4Cl\,(aq)\ ;\ \Delta H = +3{\cdot}90$$ கிலோ கலோரிகள்.

$$NH_3\,(g) + HCl\,(g) + aq = NH_4Cl\,(aq)\ ;\ \Delta H = -38{\cdot}2$$ கிலோ கலோரிகள்.

9·7. உருவதால் வெப்பம் (Heat of Formation)

கரி என்ற தனிமம் ஆக்ஸிஜன் என்ற தனிமத்தில் எரிதலால் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு என்ற சேர்மம் உண்டாகிறது. இந்த நிகழ்ச்சியில் வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2\ ;\quad \Delta H = -94{,}450$$ கலோரிகள்.

இந்தச் சமன்பாடு குறிப்பதுபடி ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை (one gram-molecular weight) உள்ள கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு உண்டாகும் வினையில் 94,450 கலோரிகள் வெப்பம் வெளியிடப் படுகிறது. இந்த வெப்பம் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் 'உருவாதல் வெப்பம்' எனப்படும். எனவே, உருவாதல் வெப்பத்தைக் கீழ்க்காணும்படி வரையறுக்கலாம்:

'இயல்பு நிலையில் இருக்கும் தனிமங்கள் இணைந்து ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை (ஒரு மோல்) உள்ள ஒரு சேர்மம் உருவாகும்போது உமிழப்படும் அல்லது உறிஞ்சப்படும் வெப்பத்தின் அளவு (கலோரியில்) அந்தச் சேர்மத்தின் உருவாதல் வெப்பம்.'

உருவாதல் வெப்பம் ஒரு சேர்மத்தின் முக்கியமான பண்பு களில் ஒன்றாகும். இதனைப் பொறுத்தே ஒரு சேர்மத்தின் நிலைத்

தன்மை அமைகிறது. பெரும்பான்மையான சேர்மங்கள் உருவாகும்போது வெப்பம் உமிழப்படுகிறது. சில சேர்மங்களில் (அசிடிலீன், கார்பன்-டை-சல்ஃபைடு, ஓசோன், ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு போன்றன) வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டு :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 43{,}200 \text{ கலோரிகள்.}$$

பொதுவாக, வெப்பத்தை ஏற்று உருவாகும் சேர்மங்கள் நிலைத்தன்மை இல்லாதன ; சூடாக்கின் உடனே சிதையும் இயல்புடையன. ஆனால், வெப்பம் உமிழ்ந்து உண்டான சேர்மங்கள் நிலைத்தன்மை உடையன. உமிழப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு மிகமிக உருவான சேர்மத்தின் நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கும்.

9·8. நீர்த்தல் வெப்பம் (Heat of Dilution)

கரைசல் என்பது கரைபொருள் கரைப்பானில் கரைதலால் உண்டாகிறது. கரைசலுடன் இன்னும் சிறிது கரைப்பானைச் சேர்ப்பின் கரைசல் நீர்க்கிறது. இதனால், கரைசலின் செறிவு (concentration) குறைகிறது. இப்படிக் கரைப்பானின் அளவை மிகுப்பதால் ஒரு கரைசலின் செறிவைக் குறைத்தல், நீர்த்தல் (dilution) எனப்படும். சில கரைசல்களை நீர்க்கும்போது வெப்பம் வெளியாகிறது. சில கரைசல்களை நீர்க்கும்போது வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு மோல் எடையுள்ள சோடியம் குளோரைடு 13 மோல் எடையுள்ள நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசலைக் கருத்தில் கொள்க. இந்தக் கரைசலுடன் இன்னும் 10 மோல்கள் எடையுள்ள நீரினைச் சேர்ப்பின் கரைசல் நீர்க்கிறது. இந்த நிகழ்ச்சியில் 710 கலோரிகள் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இதனைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு குறிக்கிறது.

$$NaCl.10H_2O + 400\ H_2O \longrightarrow NaCl\ aq\ ;\ \Delta H = 710 \text{ கலோரிகள்.}$$

இந்த வெப்பம் அந்தக் கரைசலின் நீர்த்தல் வெப்பம் எனப்படும்.

இதுபோல் ஒரு மோல் எடையுள்ள கந்தக அமிலம் 2 மோல் எடையுள்ள நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசலைக் கருத்தில் கொள்க. இந்தக் கரைசலுடன் இன்னும் 8 மோல்கள் எடையுள்ள நீரினைச் சேர்ப்பின் கரைசல் நீர்க்கிறது. இந்த நிகழ்ச்சியில்

6280 கலோரிகள் வெப்பம் உமிழப்படுகிறது. இதனைக் கீழ்க் காணும் சமன்பாடு குறிக்கிறது.

$$H_2SO_4{\cdot}2H_2O + 8H_2O \longrightarrow H_2SH_4{\cdot}10H_2O\ ;\ \Delta H = -6280$$ கலோரிகள்.

இந்த வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் (— 6280), அந்தக் கரைசலின் நீர்த்தல் வெப்பம் எனப்படும். எனவே, நீர்த்தல் வெப்பத்தைக் கீழ்க்காணும்படி வரையறுக்கலாம்.

'ஒரு மோல் எடையுள்ள கரைபொருள் ஒரு குறிப்பிட்ட மோல்கள் எடையுள்ள கரைப்பானில் கரைந்து உண்டான கரைசலைத் தெரிந்த மோல்கள் எடையுள்ள கரைப்பானுல் நீர்க்கையில் உமிழப்படும் அல்லது உறிஞ்சப்படும் வெப்பத்தின் அளவு நீர்த்தல் வெப்பம்.'

9·9. கரைசல் வெப்பம் (Heat of Solution)

ஒரு கரைசலை நீர்ப்பின் வெப்ப மாற்றம் ஏற்படும் என்பதை நீர்த்தல் வெப்பத்தில் கண்டோம், இப்படி ஒரு கரைசலைப் படிப் படியாக நீர்த்துக் கொண்டே சென்ருல் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் குறைந்து கொண்டே வரும். இறுதியில் ஒரு குறிப்பிட்ட நீர்ப்பினைக் கரைசல் எய்தியபின் அதனை இன்னும் நீர்ப்பின் வெப்ப மாற்றம் எதுவும் ஏற்படாது. இந்த நீர்ப்புடைய கரைசல் வெப்ப வேதிச் சமன்பாடுகளில் *aq* என்ற விகுதியால் குறிக்கப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு : NaCl *aq*.

இது மேலும், நீரினுல் நீர்க்கப்படின் வெப்ப மாற்றம் ஏற்படாத சோடியம் குளோரைடு கரைசலைக் குறிக்கிறது.

ஒரு மோல் எடையுள்ள சோடியம் குளோரைடு நீரில் கரைந்து NaCl *aq* கரைசலை உண்டாக்கும் நிகழ்ச்சியில் 1200 கலோரிகள் வெப்பம் உறிஞ்சப்படுகிறது. இதனைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு குறிக்கிறது.

$$NaCl + aq \longrightarrow NaCl\ aq\ ;\ \Delta H = 1200$$ கலோரிகள்.

இந்த வெப்பத்தின் அளவு சோடியம் குளோரைடின் கரைசல் வெப்பம் எனப்படும்.

இதுபோல் ஒரு மோல் எடையுள்ள சோடியம் கார்பனேட் நீரில் கரைந்து Na_2CO_3 *aq* கரைசலை உண்டாக்கும் நிகழ்ச்சியில்

5500 கலோரிகள் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இதனைக் கீழ்க் காணும் சமன்பாடு குறிக்கிறது.

$$Na_2CO_3 + aq \longrightarrow Na_2CO_3\ aq\ ;\ \Delta H = 5500 \text{ கலோரிகள்.}$$

இந்த வெப்பத்தின் அளவு சோடியம் கார்பனேட்டின் கரைசல் வெப்பம் எனப்படும். எனவே, கரைசல் வெப்பத்தைக் கீழ்க் காணும்படி வரையறுக்கலாம்.

'மேலும், நீரினால் நீர்ப்பின் வெப்ப மாற்றம் தோன்றாத கரைசலைத் தயாரிக்க தேவையான நீரில் ஒரு மோல் எடையுள்ள ஒரு சேர்மத்தைக் கரைக்கும்போது உமிழப்படும் அல்லது உறிஞ்சப்படும் வெப்பத்தின் அளவு அந்தச் சேர்மத்தின் கரைசல் வெப்பம்.'

9·10. நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் (Heat of Neutralisation)

நீர்க்கப்பட்ட ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள அமிலம் (acid) ஒன்று நீர்க்கப்பட்ட ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள காரத்தை (base) நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில் உமிழப்படும் வெப்பத்தின் அளவு நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் எனப்படும். நடுநிலையாக்கல் வெப்பத்தின் அளவு அமிலம், காரம் ஆகிய இரண்டின் தன்மைகளைப் பொறுத்தது.

(அ) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியமிக்க காரம் (Strong Acid × Strong Base): ஒரு வீரியமிக்க அமிலம் ஒரு வீரியமிக்க காரத்தை நடுநிலையாக்கும் அனைத்து வினைகளிலும் வெளியிடப் படும் வெப்பத்தின் அளவு ஏறத்தாழ 13,700 கலோரிகள் ஆக இருக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$NaOH\ aq + HCl\ aq \longrightarrow NaCl\ aq + H_2O;\quad \Delta H = -13{,}700 \text{ கலோரிகள்.}$$

$$NaOH\ aq + HNO_3\ aq \longrightarrow NaNO_3\ aq + H_2O;\ \Delta H = -13{,}700 \text{ கலோரிகள்,}$$

இந்தச் சமன்பாடுகள், ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள அமிலம் நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசல் ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள காரம் நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசலை நடுநிலையாக்கும்போது வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவுகளைக் (நடுநிலையாக்க வெப்பங்கள்) குறிக்கின்றன.

ஒரு வீரியமிக்க அமிலம், ஒரு வீரியமிக்க காரம் இரண்டிற்கும் இடையில் ஏற்படும் நடுநிலையாக்கல் வினையில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு ஏறத்தாழ 13,700 கலோரிகள் இருப்பதை ஆர்ஹீனியஸின் (Arrhenius) 'அயனிக் கொள்கை'யை அடிப்படையாகக் கொண்டு கீழ்க்காணும்படி விளக்கலாம்.

வீரியமிக்க அமிலம், வீரியமிக்க காரம் ஆகியன 'மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகள்' (strongelectrolytes). எனவே, இவைகள் கரைசல்களில் முழுவதும் பிரிகை அடைந்து அயனிகளாக நிலவுகின்றன. இந்த அயனிகளில் அமிலப் பண்பிற்குக் காரணமான ஹைடிரஜன் அயனிகளும் (H^+) ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளும் (OH^-) இணைந்த இரண்டின் தன்மையும் அழிந்து நீர் உண்டாகும் நிகழ்ச்சியே நடுநிலையாக்கல் ஆகும். இப்படி ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள (ஒரு மோல்) நீர் உண்டாகும்போது வெளியிடப்படும் வெப்பமே உண்மையில் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் ஆகும்.

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+ Cl^- + H_2O$$

இந்த வினையில் தோன்றும் வினைபொருள்களில் ஒன்றாகிய NaCl கரைசலில் அயனிகளாகவே நிலவுகிறது. எனவே, ஏற்படும் மாற்றம் நீர் உருவாதல் மட்டும்தான். அதாவது,

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O \; ; \; \Delta H = -13{,}700 \text{ கலோரிகள்.}$$

இதுபோல்

$$Na^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- \longrightarrow Na^+ + NO_3^- + H_2O$$

இதில் ஏற்படும் மாற்றம் நீர் உருவாதல் மட்டும்தான்.

அதாவது,

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O \; ; \; \Delta H = -13{,}700 \text{ கலோரிகள்.}$$

(ஆ) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியம் குறைந்த காரம் (Strong Acid × Weak Base) : ஒரு வீரியமிக்க அமிலம் ஒரு வீரியம் குறைந்த காரத்தை நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு 13,700 கலோரிகள் இருப்பதில்லை.

எடுத்துக்காட்டு :

$$NH_4OH\, aq + HCl\, aq \longrightarrow NH_4Cl\, aq + H_2O \; ;$$

$$\Delta H = -12{,}300 \text{ கலோரிகள்.}$$

இதுபோல் ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஒரு வீரியமிக்க காரத்தை நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவும் 13,700 கலோரிகள் இருப்பதில்லை.

எடுத்துக்காட்டு :

$$CH_3COOH\,aq + NaOH\,aq \longrightarrow CH_3COONa\,aq + H_2O$$
$$\Delta H = -13{,}400 \text{ கலோரிகள்.}$$

இதுபோல் ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம், ஒரு வீரியம் குறைந்த காரத்தை நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில் வெளியிடப் படும் வெப்பத்தின் அளவும் 13,700 கலோரிகள் இருப்பதில்லை.

எடுத்துக்காட்டு :

$$NH_4OH\,aq + HCN\,aq \longrightarrow NH_4CN\,aq + H_2O\,;$$
$$\Delta H = 13{,}0\iota0 \text{ கலோரிகள்.}$$

நடுநிலையாக்கலில் காரம் அல்லது அமிலம் அல்லது இரண்டும் வீரியம் குறைந்ததாக இருப்பின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13,700 கலோரிகளாக இல்லாததை அயனிக் கொள் கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு கீழ்க்காணும்படி விளக்க லாம்.

வீரியம் குறைந்த அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியன துவக்கத்தில் முழுதும் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைவதில்லை. மாருக நடுநிலையாக்கல் தொடர்ந்து நிகழ நிகழக் கரைசல்களின் நீர்ப்பு (dilution) மிகுந்துகொண்டே செல்கிறது. இதனுல், அயனியாதல் (ionisation) மிகுந்துகொண்டே செல்கிறது. இப்படி அயனியாதலில் வெப்ப மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இந்த வெப்பத்தின் அளவு 'அயனியாதல் வெப்பம்' (heat of ionisation) எனப்படும். எனவே, 9·10(ஆ) பகுதியில் குறிப்பிட்ட அனைத்து நடுநிலையாக்கல் வினைகளிலும் வெளியிடப் பட்ட வெப்பத்தின் அளவு அயனியாதல் வெப்பம், அயனிகளில் இருந்து நீர் உருவாதல் வெப்பம் ஆகிய இரண்டின் கூட்டாகும்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பம்
= அயனியாதல் வெப்பம் +
அயனிகளிலிருந்து நீர் உருவாதல் வெப்பம்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-\,;\ \Delta H = 1400 \text{ கலோரிகள்}$$
$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O\,;\ \Delta H = -13{,}700 \text{ கலோரிகள்}$$
$$NH_4^+ + Cl^- \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

எனவே,

$$NH_4OH + H^+ + Cl^- \longrightarrow NH_4Cl + H_2O\ ;\ \Delta H = -12{,}300$$ கலோரிகள்.

வினைகளில் அயனியாதல் வெப்பம் நேர்க்குறி (positive) உடையதாயின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13,700 கலோரிகளைவிட அதிகமாக இருக்கும்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் > 13,700 கலோரிகள்.

அயனியாதல் வெப்பம் எதிர்க்குறி (negative) உடையதாயின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13,700 கலோரிகளைவிடக் குறைவாக இருக்கும்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் < 13,700 கலோரிகள்.

9·11. எரிதல் வெப்பம் (Heat of Combustion)

ஒரு மோல் எடையுள்ள ஒரு சேர்மம் ஆக்ஸிஜனில் முழுவதும் எரிதலால் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு அந்தச் சேர்மத்தின் ' எரிதல் வெப்பம் ' எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு மோல் மீதேன் ஆக்ஸிஜனில் எரிதல். இந்த நிகழ்ச்சியில் 19,000 கலோரிகள் வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது. இந்த வெப்பத்தின் அளவு மீதேனின் எரிதல் வெப்பம் ஆகும்.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g);\ \Delta H = -19{,}000$$ கலோரிகள்.

எரிதல் என்ற வினை ஒரு 'வெப்பம் உமிழ் வினை' (exothermic reaction) ஆகும். எனவே, எரிதல் வெப்பம் (ΔH) எப்பொழுதும் எதிர்க்குறி உடையதாகும்.

9·12. கணக்குகள் (Problems)

(1) ஈதேன் (g) ; கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு (g) ; நீர் (l) ஆகியவைகளின் உருவாதல் வெப்பம் முறையே —20·2; — 94·0; —68·3 கிலோ கலோரிகள் என்று கொண்டு கீழ்க்காணும் வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றத்தைக் (ΔH) கணக்கிடுக.

$$C_2H_6\ (g) + 3\tfrac{1}{2}O_2\ (g) \longrightarrow 2CO_2\ (g) + 3H_2O\ (l)$$

உருவாதல் வெப்பம் :

$C_2H_6(g) = -20\cdot2$ கி. கலோரிகள்.

$CO_2(g) = -94\cdot0$ கி. கலோரிகள்.

$H_2O(l) = -64\cdot3$ கி. கலோரிகள்.

வினை :

$$C_2H_6(g) + 3\tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

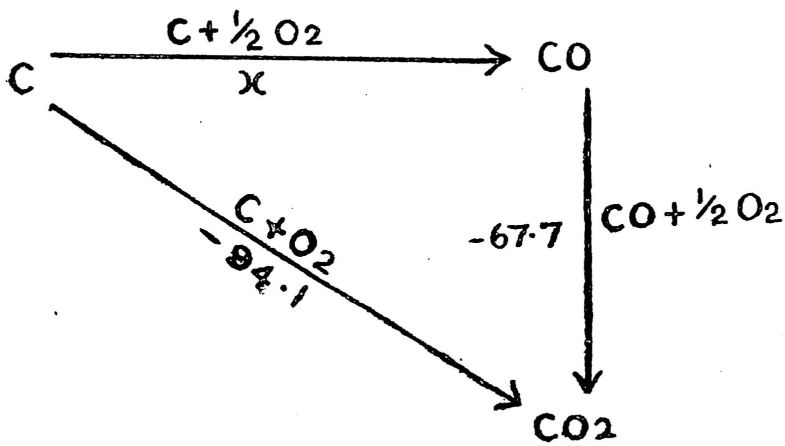
$-20{\cdot}2 \qquad 0 \qquad 2(-94{\cdot}0) \qquad 3(6{\cdot}83)$

எனவே,

$$\begin{aligned}\triangle H &= [2(-94\cdot0) + 3(-68\cdot3)]-[(-20\cdot2)+(0)]\\ &= [(-188\cdot0) + (-204\cdot9)]-[-20\cdot2]\\ &= [-188\cdot0 - 204\cdot9] - [-20\cdot2]\\ &= [-392\cdot9] - [-20\cdot2]\\ &= -392\cdot9 + 20\cdot2\\ &= -372\cdot7 \text{ கிலோ கலோரிகள்.}\end{aligned}$$

வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் $(\triangle H) = -372\cdot7$கி. கலோரிகள். [ஆக்ஸிஜன் ஒரு தனிமம். எனவே, உள்ளாற்றல் சுன்னம் (zero) ஆகும்.]

(2) கார்பன் மோனாக்ஸைடு (CO) ; கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு (CO_2) ஆகிய இரண்டின் எரிதல் வெப்பம் முறையே



படம் 9·2.

—67·7 கிலோ கலோரிகள் ; —94·1 கிலோ கலோரிகள் என்று கொண்டு கார்பன் மோனாக்ஸைடின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

கார்பன் மோனாக்ஸைடின் உருவாதல் வெப்பம் x கி. கலோரிகள் என்க. பின்னர்,

$$C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO \; ; \quad \Delta H = -x \text{ கி. கலோரிகள்} \quad ...(1)$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \; ; \quad \Delta H = -67{\cdot}7 \text{ கி. கலோரிகள்} ...(2)$$

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2 \; ; \quad \Delta H = -94{\cdot}1 \text{ கி. கலோரிகள்} ...(3)$$

ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி,

$$x + 67{\cdot}7 = 94{\cdot}1$$

எனவே, $x = 94{\cdot}1 - 67{\cdot}7$

$= 26{\cdot}4$ கி. கலோரிகள்

எனவே, $\Delta H = -x = -26{\cdot}4$ கி. கலோரிகள்

(3) கரி, ஹைட்ரஜன், மீதேன் ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பம் முறையே —94 கி. கலோரிகள் ; —68 கி. கலோரிகள் ; —212 கி. கலோரிகள் என்று கொண்டு மீதேனின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

எரிதல் வெப்பங்கள் :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \; ; \quad \Delta H = -94{\cdot}0 \text{ கி. கலோரிகள்} ...(1)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \; ; \quad \Delta H = -68{\cdot}0 \text{ கி. கலோரிகள்} ...(2)$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \; ;$$
$$\Delta H = -212 \text{ கி. கலோரிகள்} ...(3)$$

மீதேனின் உருவாதல் வெப்பம் x கி. கலோரிகள் என்க.

எனவே,

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4 \; ; \quad \Delta H = -x \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

சமன்பாடு (1),

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \; ; \quad \Delta H = 94{\cdot}0 \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

சமன்பாடு (2)ஐ இரண்டால் பெருக்கின்,

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O ; \quad \Delta H = -136 \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

சமன்பாடு (3)ஐ மாற்றி எழுதின்,

$$CO_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_4 + 2O_2 ; \; \Delta H = 212 \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

எனவே,

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2\ ;\quad \Delta H = -94{\cdot}0 \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O\ ;\ \Delta H = -136 \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

$$CO_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_4 + 2O_2\ ;\ \Delta H = -212 \text{ கி. கலோரிகள்}$$

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4\ ;\quad \Delta H = -18 \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

மீதேனின் உருவாதல் வெப்பம் = — 18 கி. கலோரிகள்.

வினாக்கள்

1. ஹெஸ்ஸின் மாரு வெப்பக் கூட்டல் விதிபற்றிக் குறிப்பு வரைக.

[செ.ப., செப்டம்பர் '61]

2. கீழ்க்காண்பவைகளை வரையறுத்து விளக்குக.

(அ) கரைசல் வெப்பம்.

(ஆ) நடுநிலையாக்கல் வெப்பம்.

[செ.ப., ஏப்ரல் '62]

3. ஒரு வீரியமிக்க அமிலத்தை ஒரு வீரியமிக்க காரத்தால் நடுநிலையாக்கித் தோன்றும் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் மாருதது என்பதை விளக்குக.

[செ.ப., ஏப்ரல் '65]

4. அம்மோனியா, ஹைட்ரஜன் ஆகியவைகளின் எரிதல் வெப்பம் முறையே 9·06, 68·9 கிலோ கலோரிகள் எனின் அம்மோனியாவின் உருவாதல் வெப்பம் எவ்வளவு ?

[விடை : —94·29 கி. கலோரிகள்]

5. எத்தில் ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம் ஆகியவைகளின் எரிதல் வெப்பம் முறையே 325100 கலோரிகள், 209500 கலோரிகள் எனின், கீழ்க்காணும் வினையில் வெளியாகும் வெப்பம் எவ்வளவு ?

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

[விடை : —115600 கலோரிகள்]

General References

1. Amsden : *Physical Chemistry for Pre-medical Students*
2. Barrow : *Physical Chemistry*
3. Brey : *Principles of Physical Chemistry*
4. Crockford and Knight : *Fundamentals of Physical Chemistry*
5. Daniels and Alberty : *Physical Chemistry*
6. Duffey : *Physical Chemistry*
7. Findlay : *Introduction to Physical Chemistry*
8. Glasstone and Lewis : *Elements of Physical Chemistry*
9. Hamill and Williams : *Principles of Physical Chemistry*
10. Hammett : *Introduction to the Study of Physical Chemistry*
11. Hutchinson : *Physical Chemistry*
12. Mac Dougall : *Physical Chemistry*
13. Maron and Prulton : *Principles of Physical Chemistry*
14. Matsen, Myers and Hackerman : *Pre-medical Physical Chemistry*
15. Moore : *Physical Chemistry*
16. Paul : *Physical Chemistry*
17. Rutgers : *Physical Chemistry*
18. Sheehan : *Physical Chemistry*
19. Taylor and Taylor : *Elementary Physical Chemistry*

கலைச்சொற்கள்

A

Abnormal — இயல்பற்ற
Absolute scale — சார்பிலா அலகு
Absolute temperature — சார்பிலா வெப்ப நிலை
Absolute zero temperature — சுன்னச் சார்பிலா வெப்பநிலை
Acids — அமிலங்கள்
Active mass — வினைபடு பொருண்மை
Actual volume — உண்மைப் பருமன்
Adsorption — பரப்புக் கவர்ச்சி
Amphoteric — ஈரியல்பு
Anode — நேர்மின்வாய்
Atmospheric pressure — வளி அழுத்தம்
Atomic models — அணு மாதிரிகள்
Atomic number — அணு எண்
Azeotropic mixture — மாறு கொதி கலவை

B

Backward reaction — பின்னோக்கு வினை
Bases — காரங்கள்
Beam of light — ஒளிக்கற்றை
Beta rays — பீட்டா கதிர்கள்
Biochemical studies — உயிர்வேதியியல் ஆய்வுகள்
Bladder — சிறுநீர்ப் பை
Blood — குருதி
Bonding — பிணைப்பு
Bond length — பிணைப்பு நீளம்
Bone ash — எலும்புச் சாம்பல்
Brownian movement — ப்ரௌனியன் இயக்கம்
Buffer solution — தாங்கல் கரைசல்
Bulbs — குமிழ்கள்

C

Catalyst — வினைவேக மாற்றி
Cathode — எதிர்மின்வாய்
Ceaseless — முடிவிலா
Cell — செல்
Cell constant — சிமிழ் மாறிலி
Charge cloud — மின்சுமை மேகம்
Change of momentum — உந்த மாற்றம்
Coagulation — திரிதல்
Colligative properties — தொகைசார் பண்புகள்
Collisions — மோதல்கள்
Colloids — கூழ்மங்கள்
Colloidal mill — கூழ்ம இயந்திரம்
Completely miscible — முழுதும் கலக்கும்
Components — பகுதிப் பொருள்கள்
Composition — இயைபு
Concentration — செறிவு
Condensation — சுருக்கு வினை
Conductance — மின்கடத்து திறன்
Conjugate base — இணை காரம்
Container — கொள்கலன்
Continuous spectrum — தொடர்ச்சியான நிறமாலை
Conventions — வழக்காறுகள்
Correction factor — திருத்தப் பகுதி
Co-volume — இனமொத்த பருமன்
Critical phenomenon — நிலைமாறு நிகழ்ச்சி
,, pressure — நிலைமாறு அழுத்தம்
,, temperature — நிலைமாறு வெப்பநிலை
,, volume — நிலைமாறு பருமன்
Cryoscopic constant — உறைநிலை தாழ்வு மாறிலி
Crystalloids — படிகப் பொருள்கள்
Cubic feet — கன அடி
,, vessel — கன சதுரக் கலன்
Cyclotron — சைக்குளோட்ரான்

D

Depression of freezing point — உறைநிலை தாழ்வு
Denominator — பகுதி
Deuteron — டியூட்ரான்

Developing — துலக்கி
Deviation — விலக்கம்
Dialysis — கூழ்மப் பிரிப்பு
Differential manometer — வகைப்படுத்தும் அழுத்தமானி
Diffusion shell — கசிவுக் கலன்
Dilution — நீர்த்தல்
Discovery — கண்டுபிடிப்பு
Dispersed phase — பிரிகை நிலைமை
Dispersion medium — பிரிகை ஊடகம்
Dissociation — பிரிகை
Distillate — வடிதிரவம்
Distillation — காய்ச்சி வடித்தல்
Distilling flask — வடித்தல் நிகழும் குடுவை
Double decomposition — இரட்டைச் சிதைவு
Droplets — துளிகள்
Dye paste — வண்ணப் பசை
Dyne — டைன்

E

Ebullioscopic constant — கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி
Elastic — மீள்தன்மை
Electrodynamics — மின் இயக்கவியல்
Electric arc — மின் வில்
Electrical double layer — மின் இரட்டைப் பாளம்
Electric charge — மின்சுமை
Electrical conductivity — மின் கடத்தும் தன்மை
Electric field — மின் புலம்
Electro-dialysis — மின்னாற் கூழ்மப் பிரிப்பு
Electrolyte — மின்பகுளி
Electromagnetic waves — மின்காந்த அலைகள்
Electron — எலக்ட்ரான்
Electron cloud — எலக்ட்ரான் மேகம்
Electro-osmosis — மின் சவ்வூடு பரவல்
Electrostatic attraction — மின் நிலையியல் கவர்ச்சி
Electrovalent compound — அயனிச் சேர்மம்
Element — தனிமம்
Elevation of boiling point — கொதிநிலை ஏற்றம்
Emulsifier — பால்மமாக்கி
Emulsions — பால்மங்கள்

Endothermic reaction — வெப்பம் கொள்வினை
Energy levels — ஆற்றல் மட்டங்கள்
Equilibrium — சமநிலை
Equivalent conductance — சமான எடை மின்கடத்து திறன்
Equivalent ionic conductance— சமான எடை அயனியின் கடத்து திறன்
Error — பிழை
Esterification — எஸ்டர் ஆக்கல்
Exothermic reaction — வெப்பம் உமிழ் வினை
Expansion engine — விரிவடைதல் இயந்திரம்
Experimental evidence — ஆய்வுச் சான்று

F

Filtrability — வடிகட்டப்படும் தன்மை
Fluid — பாய்மம்
Forward reaction — முன்னோக்கு வினை
Fractional atomic weights — பின்ன அணு எடைகள்
Fractional extraction — வேருக்கிப் பகுத்தல்
Freezing point constant — உறைநிலை மாறிலி
Frequency — அதிர்வு எண்

G

Gamma rays — காமா கதிர்கள்
Gas — வாயு
Gas constant — வாயு மாறிலி
General gas equation — பொது வாயுச் சமன்பாடு
Gold number — தங்க எண்
Gram molecular volume — கிராம் மூலக்கூறு பருமன்
Gram molecular weight — கிராம் மூலக்கூறு எடை
Guard tube — காப்புக் குழாய்

H

Homogeneous — ஒருபடித்தான
Homogeneous mixture — ஒருபடித்தான கலவை
Homogenizer — ஒருபடித்தாக்கி
Hydrolysis — நீராற் பகுத்தல்

Hydrosol — நீர்க் கரைசால்
Hyperbola — அதிபரவளை

I

Ideal goses — நல்லியல் வாயுக்கள்
Immiscible — கலவாத
Incompressible — அழுக்க இயலாத
Indicator — குறிப்பான்
Infinite dilution — ஈறிலா நீர்ப்பு
Intercept — வெட்டுத் துண்டம்
Inverse proportion — எதிர்விகிதம்
Inversion temperature — திருப்பு வெப்பநிலை
Ionic product — அயனிப் பெருக்கற்பலன்
Ionise — அயனியாக்க
Ions — அயனிகள்
Isotonic solution — ஐசோடோனிக் கரைசல்
Isotopes — ஐசோடோப்புகள்

J

Joule — ஜூல்
Joule-Thomson effect — ஜூல்-தாம்சன் விளைவு

K

Kinetic energy — இயக்க ஆற்றல்

L

Litre — லிட்டர்
Liquid — நீர்மம்
Liquid pair — நீர்ம இணை
,, system — நீர்ம அமைப்பு
Lyophilic colloid — கரைப்பான் கவர் கூழ்மம்
Lyophobic colloid — கரைப்பான் விலக்கும் கூழ்மம்

M

Marsh gas — மார்ஷ் வாயு
Mass — பொருண்மை

Mass number — பொருண்மை எண்
,, spectrography — பொருண்மை திறமாலை வரைவி
Mechanism — வழிமுறை
Membrane — சவ்வு
Metabolism — வளர்சிதை மாற்றம்
Milli litre — மில்லி லிட்டர்
Molar concentration — மோலார் செறிவு
,, depression constant — மோலார் தாழ்வு மாறிலி
Mole — மோல்
Molecular concentration — மூலக்கூறு செறிவு
Mole fraction — மோல் பின்னம்
Momentum — உந்தம்

N

Negative electrode — எதிர்மின்வாய்
Negative logarithm — எதிர் குறியுடைய மடக்கை
Negligible — தள்ளத்தக்கது
Neutron — நியூட்ரான்
Non-electrolyte — மின்பகுபடாப் பொருள்
Non-volatile — எளிதில் ஆவியாகாத
Nuclear reactor — உட்கரு உலை
Numerical value — எண் மதிப்பு

O

Orbit — வளையம்
Orbitals — ஆர்பிட்டால்கள்
Ore — தாது
Oxidation — ஆக்ஸிஜனேற்றம்

P

Paints — வண்ணங்கள்
Partial pressure — பகுதி அழுத்தம்
Partially miscible — பகுதி கலக்கும்
Particle — துகள்
Partition coefficient — பிரிப்பு குணகம்
Path — தடம்

Peptising agent — கூழ்மமாக்கி
Periodic table — தனிம அட்டவணை
Phase — நிலைமை
Phenomenon — இயற்பாடு
Photographic plate — புகைப்படத் தகடு
Physical states — புற நிலைகள்
Photosynthesis — ஒளிச்சேர்க்கை
Pigments — நிறப்பொருள்கள்
Planets — கோள்கள்
Poisons — நஞ்சுகள்
Positive charge — நேர்மின் சுமை
Postulates — புனைவுகள்
Precipitating reagent — வீழ்படிவாக்கி
Pressure correction — அழுத்தத் திருத்தம்
Principal quantum number — அடிப்படை குவான்டம் எண்
Products — விளைபொருள்கள்
Promoters — தூண்டிகள்
Protection — காப்பு
Proportionality constant — விகித மாறிலி
Proton — புரோட்டான்

Q

Quantity — அளவு
Quartz — குவார்ட்ஸ்

R

Radiation — கதிர்வீச்சு
Radioactive element — கதிரியக்கத் தனிமம்
Random — முறையிலா
Rare gases — அரிய வாயுக்கள்
Rate of diffusion — பரவல் வீதம்
Reactants — வினையில் ஈடுபடும் பொருள்கள்
Reaction mixture — வினை கலவை
Reagents — வினைப் பொருள்கள்
Rectified spirit — வடித்துப் பிரித்த சாராயம்
Relative lowering of vapour pressure — ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு

Residue — எச்சம்
Resistance — மின்தடை
Reversible reaction — மீள்வினை
Root mean square velocity — வர்க்கமூலச் சராசரி இருமடித் திசைவேகம்

S

Salts — உப்புகள்
Semi-permeable membrane — ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வு
Set of bulbs — குழுக் குமிழ்கள்
Shape — வடிவம்
Sol — கரைசால்
Solar system — பரிதிக் குடும்ப அமைப்பு
Solid — திண்மம்
Solubility — கரைதிறன்
Solubility product — கரைதிறப் பெருக்கற் பலன்
Solution — கரைசல்
Solute — கரைபொருள்
Solvent — கரைப்பான்
Space — வெளி
Specific conductance — நியம அளவு கடத்து திறன்
Sphere — கோளம்
Square roots — இருமடி மூலங்கள்
Strong electrolyte — மிகைஅளவு அயனியாகும் மின்பகுளி
Super heat — அதிவெப்பம்
Suspension — தொங்கல்
Swelling — வீக்கம்

T

Thermostat — மாறு வெப்பநிலைத் தொட்டி
Thyroid gland — தைராய்டு சுரப்பி
Total pressure — மொத்த அழுத்தம்
Transuranic element — டிரான்ஸ் யுரேனிக் தனிமம்
Transmutation — தனிம மாற்றம்
Travelling microscope — நகரும் தொலைநோக்கி
True solution — உண்மைக் கரைசல்
Turbid — கலங்கல்

Turgur pressure — டர்கர் அழுத்தம்
Tyndall effect — டிண்டால் விளைவு

U

Ultra microscope — மேனிலை நுண்ணோக்கி
Uncertainty principle — தேருமைக் கொள்கை
Unit area — அலகுப் பரப்பு
Uranium compound — யுரேனியம் சேர்மம்

V

Vaccum pump — வெற்றிடப் பம்பு
Valency electrons — இணைதிற எலக்ட்ரான்கள்
Vapour pressure — ஆவி அழுத்தம்
Visible region — பார்வைக்குப் புலனாகும் பகுதி
Volume — பருமன்
Volume correction — பருமத் திருத்தம்

W

Wave length — அலை நீளம்
Wave theory — அலைக் கொள்கை
Weak electrolyte — குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி
Wheatstone bridge circuit — வீட்ஸ்டோன் இணைப்புச்சுற்று
Wood pulp — காகிதக் கூழ்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை-600031.

★

தமிழில் பயில்பவர்க்குக் கல்லூரிப் பாடநூல்கள்
(Tamil Medium Books for Colleges)
1976 ஜனவரி வரை 700 நூல்கள் வெளியிடப்பட்டுள்ளன

★

மேலும் விரைவில் வெளிவருபவை

பொறியியல்	....	39	நூல்கள்
சட்டம்	....	17	,,
மருத்துவம்	....	18	,,
இயற்பியல்	....	23	,,
வேதியியல்	....	20	,,
தாவரவியல்	....	13	,,
விலங்கியல்	....	14	,,
கணிதம்	....	17	,
வணிகவியல்	....	37	,,
பொருளாதாரம்	....	21	,,
புவியியல்	....	11	,,
வரலாறு	....	29	,,
மனையியல்	....	1	,,
தத்துவம்	....	4	,,
உளவியல்	....	8	,,
புள்ளியியல்	....	8	,,
கல்வி	....	15	,,
நிலப்பொதியியல்	....	6	,,
அரசியல்	....	19	,,

கிடைக்குமிடம் :

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனக் கிடங்கு

(கல்லூரிக் கல்வி இயக்குநர் அலுவலகச் சுற்றுக்குள்)
கல்லூரிச் சாலை, நுங்கம்பாக்கம்
சென்னை-600006.

கல்லூரிப் பாடநூல்களுக்கு 20% கழிவு வழங்கப்படும்.